

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

JEAN BARDOLLE

INGÉNIEUR E.S.C.I.L.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

1^{re} THÈSE

RECHERCHES SUR LE MÉCANISME D'OXYDATION DE CRISTAUX UNIQUES DE FER
A HAUTE TEMPÉRATURE ET SOUS BASSE PRESSION D'OXYGÈNE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ANISOTROPIE D'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE DES CRISTAUX MÉTALLIQUES

Soutenues le 4 juillet 1955, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. G. CHAUDRON	{	Président.
		R. HOCART		Examineurs.
		J. BÉNARD		

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

JEAN BARDOLLE

INGÉNIEUR E.S.C.I.L.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

1^{re} THÈSE

RECHERCHES SUR LE MÉCANISME D'OXYDATION DE CRISTAUX UNIQUES DE FER
A HAUTE TEMPÉRATURE ET SOUS BASSE PRESSION D'OXYGÈNE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ANISOTROPIE D'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE DES CRISTAUX MÉTALLIQUES

Soutenues le 4 juillet 1955, devant la Commission d'Examen

<i>Jury</i> {	MM. G. CHAUDRON	<i>Président.</i>
	R. HOCART	{ <i>Examineurs.</i>
	J. BÉNARD	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553822_0044

RECHERCHES SUR LE MÉCANISME D'OXYDATION
DE CRISTAUX UNIQUES DE FER
A HAUTE TEMPÉRATURE
ET SOUS BASSE PRESSION D'OXYGÈNE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
E. DARMOIS . . .	T	Enseignement de Physique.	JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Robert LÉVY . .	T	Physiologie comparée.	PETIT	T	Biologie maritime.
Foch	T	Mécanique physique et expérimentale.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
PAUTHENIER . .	T	Électrotechnique générale.	GALLIEN	T	Embryologie.
DE BROGLIE . . .	T	Théories physiques.	EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	DE CUGNAC . . .		Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatom. et Histol. comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS . .	T	Chimie-physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THELLIER	T	Physique du globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	AUDUBERT	T	Électrochimie.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	GRIVET	T	Radio-électricité.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
G. DARMOIS . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
Jacques BOURCART .	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} JOLIO-CURIE .	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL . . .	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CABANNES	T	Recherches physiques.	CHAMPETIER . . .	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JUNG	T	Pétrographie.
BOULIGAND . . .	T	Application de l'analyse à la géométrie.	TRILLAT	T	Chimie-Physique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
WYART	T	Minéralogie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
TEISSIER	T	Zoologie.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES . . .		Théories physiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	HOCART	T	Minéralogie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU . .	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY		Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
COULOMB	T	Physique du globe.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthode math. de la Physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET . . .	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.	BÉNARD		Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie Cellulaire.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUE	T	Statistique Mathématique.
Max MORAND . . .	T	Physique.	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC		Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT . . .	T	Chimie biologique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
			CHADEFAUD		Botanique.
			DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON . . .		Physiologie générale.
			SALEM		Mathématiques générales.
			ESCLANGON	T	Physique (P.C.B.).
			LELONG	T	Mathématiques générales.

Secrétaire général Ch. MONIER

A M. Georges CHAUDRON

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
Directeur du Centre d'Études
de Chimie Métallurgique de Vitry

A mon Maître M. Jacques BÉNARD

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

*En hommage respectueux
et profondément reconnaissant*

A la Mémoire de mes Grands-Parents

A mes Parents

*En témoignage d'affection
et de profonde gratitude*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de M. le Professeur J. BÉNARD, qui m'a proposé ce sujet de recherches qu'il a constamment fait bénéficier de sa grande expérience dans ce domaine. En même temps que ses utiles remarques et ses conseils, je n'ai cessé de recevoir, durant ces années de recherches, ses précieux encouragements. Je le prie donc de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très profonde et respectueuse gratitude.

C'est également pour moi un vif plaisir que de témoigner ma reconnaissance à M. le Professeur G. CHAUDRON, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'accueillir pendant une année au Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry et accepter d'être mon parrain au C.N.R.S. Pour l'aide et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer, je le prie de daigner accepter l'hommage de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à adresser ici mes sincères remerciements à M. Paul LACOMBE, Professeur à l'École des Mines de Paris, dont l'expérience dans le domaine de la cristallographie m'a été utile bien des fois, ainsi qu'à M. M. FRANÇON, Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris, dont la méthode interférentielle m'a permis de préciser certains aspects morphologiques observés au cours de l'oxydation.

Je n'aurai garde d'oublier ici mon ancien camarade de laboratoire, J. MOREAU, maintenant Chef de Service à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, qui m'a apporté souvent son aide ou même une amicale collaboration. Je l'en remercie très sincèrement ainsi que tous ceux qui, soit au Laboratoire du Professeur BÉNARD, soit au Laboratoire de Vitry, m'ont facilité l'accomplissement de ce travail et, notamment, M. J. TALBOT, Chef de Service au Laboratoire de Vitry, qui a bien voulu mettre à ma disposition du fer très pur électrolytique dont il avait mis au point la préparation.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE PREMIER. — Études préliminaires et méthodes expérimentales	3
I. — Nature du métal utilisé — Préparation des monocristaux	3
II. — Remarques sur l'oxydation du fer à l'air, à la pression ordinaire et à haute température	4
III. — Préparation de l'état de surface	6
IV. — Techniques d'étude de l'oxydation sous basse pression d'oxygène.....	8
V. — Méthodes d'étude de la morphologie et de l'orientation des produits de la réaction	10
CHAPITRE II. — Quelques aspects de l'oxydation du fer dans différentes conditions de pression et de température	12
I. — Films minces colorés formés sous pression normale d'oxygène.....	12
II. — Oxydation à haute température sous pression limitée d'oxygène	14
A. — Formation de germes d'oxyde vers 850° C sous très basse pression d'oxygène, de l'ordre de 10 ⁻³ mm de mercure	14
B. — Formation de couches épitaxiales d'oxyde vers 850° C sous basse pression d'oxygène	16
C. — Oxydation sous basse pression d'oxygène à des températures inférieures à 850° C	16
Conclusions.....	18
CHAPITRE III. — Étude du phénomène de germination de l'oxyde de fer à 850° C, sous très basse pression d'oxygène	20
I. — Nature de l'oxyde formé	20
II. — Aspects des germes en relation avec l'état de surface et la recristallisation du métal.....	21
III. — Influence de l'orientation de la face cristalline de fer soumise à l'oxydation	25
A. — Nombre des germes	25
B. — Dimensions des germes	27
C. — Morphologie des germes.....	27
Conclusions	31

CHAPITRE IV. — Relations d'orientation entre le fer et le protoxyde de fer	32
I. — Surface initiale du métal $(001)_{\text{Fe}}$	33
II. — Surface initiale du métal différente de $(001)_{\text{Fe}}$	33
A. — Observations générales	33
Règle des directions de grande densité atomique	38
B. — Plans en zone avec $[110]$	38
C. — Plans en zone avec $[100]$	43
III. — Résultats de l'étude des relations d'orientation entre le fer et le protoxyde de fer	46
CHAPITRE V. — Interprétations générales	50
I. — Processus élémentaires de la réaction d'oxydation	50
II. — Le phénomène de germination	52
A. — Causes de la germination	52
B. — Morphologie des germes	53
C. — Variation du nombre des germes en fonction de l'orientation de la surface initiale.	54
III. — Morphologie des couches continues de protoxyde de fer formées à 850°C sous basse pression d'oxygène et anisotropie réactionnelle	56
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	59
BIBLIOGRAPHIE	61

INTRODUCTION

Les études sur le mécanisme des réactions chimiques auxquelles participent des solides se sont trouvées pendant longtemps désavantagées par rapport à celles qui concernent des réactions dans lesquelles n'entrent en jeu que des liquides ou des gaz. Ceci résulte sans nul doute des difficultés que l'on rencontrait primitivement en abordant l'étude des corps solides. Progressivement, toutefois, la microscopie et surtout les rayons X sont venus nous donner une idée précise de l'architecture interne des corps cristallisés et le chimiste a maintenant à sa disposition des méthodes de recherche de plus en plus nombreuses dans ce domaine, qui de nos jours paraît même à certains égards plus accessible que celui de la chimie des fluides.

En effet, dans un solide cristallin idéal, les positions des atomes, ions ou molécules sont, en première approximation, fixées de façon rigide et régulièrement distribuées dans l'espace, de sorte que si, au cours d'une réaction chimique, ce solide se transforme *in situ* en un autre solide, il existe bien souvent une corrélation de position entre le réseau du corps initial et celui du corps final. Une étude détaillée de ces relations de position doit donc logiquement conduire à l'interprétation, à l'échelle atomique, des mécanismes élémentaires de la réaction.

Pour le chimiste, toutefois, il est important d'examiner simultanément la progression de la réaction à une autre échelle.

La microscopie constitue ici une méthode de choix, car elle permet de prendre conscience des aspects morphologiques multiples des produits d'une réaction et de leur variation en fonction de facteurs tels que la pression et la température. Bien souvent, les détails observés à cette échelle doivent pouvoir conduire à une meilleure compréhension des mécanismes élémentaires.

Comme l'ont souligné différents auteurs, en particulier BERNAL, BÉNARD, MEHL [1], de telles études s'avèrent particulièrement nécessaires si l'on veut déterminer les causes de l'anisotropie réactionnelle des corps solides ou progresser, par exemple, dans l'interprétation des phénomènes de catalyse hétérogène qui mettent en jeu simultanément des solides et des fluides.

Dans le présent mémoire nous décrirons un ensemble de recherches expérimentales que nous avons effectuées dans le but de préciser le mécanisme d'une réaction chimique du type :



La réaction particulière choisie a été celle d'oxydation du fer. Dans le but de simplifier autant que possible le problème, les échantillons utilisés étaient constitués par des plaquettes planes de fer, monocristallines ou comportant un nombre limité de cristaux.

Nous décrirons, dans un premier chapitre, les méthodes de préparation et d'examen de la surface des échantillons, celle-ci devant être aussi parfaite que possible tant d'un point de vue chimique que cristallographique.

Dans un second chapitre nous exposerons divers aspects de la réaction d'oxydation du fer en fonction de la pression et de la température. Nous nous limiterons à l'étude des résultats concernant le domaine α du fer, c'est-à-dire à des températures inférieures à 900° C. A 850° C la réaction est trop rapide sous la pression ordinaire pour qu'il soit possible d'en analyser le début. Nous avons cherché à la ralentir en opérant sous pression réduite d'oxygène. Les résultats obtenus diffèrent selon la pression d'oxygène à laquelle on opère :

— sous très basse pression d'oxygène (de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg) nous avons pu mettre en évidence une oxydation de type discontinu (phénomène de germination) dont l'étude fera l'objet du chapitre III;

— sous des pressions d'oxygène un peu plus élevées (de 1 mm à 10^{-2} mm de Hg), il est possible d'obtenir, notamment entre 750° C et 850° C, des couches continues d'oxyde dont nous étudierons en détail, au chapitre IV, les relations d'ordre cristallographique avec le métal sous-jacent.

Indiquons dès maintenant que nous avons adopté les conventions habituelles pour désigner les plans ou les directions. Un plan particulier est désigné par ses indices de MILLER entre parenthèses; par exemple le plan d'une face du cube s'écrit (001), une direction précise du réseau est désignée par ses indices entre crochets, par exemple $[\bar{1}10]$. Si nous ne voulons pas préciser expressément de laquelle des directions il s'agit parmi les directions équivalentes du réseau, nous emploierons les indices entre les signes < et >. C'est ainsi qu'une diagonale quelconque d'une face du cube sera représentée par < 110 >. Dans certains cas nous mettrons en bas à droite de ces divers signes la notation Fe ou FeO, pour référer au réseau dont il est question.

Notre exposé se subdivisera donc comme suit :

— Chap. Premier — *Études préliminaires et méthodes expérimentales.*

— Chapitre II. — *Quelques aspects de l'oxydation du fer dans différentes conditions de pression et de température.*

— Chapitre III. — *Étude du phénomène de germination de l'oxyde de fer à 850° C sous très basse pression d'oxygène.*

— Chapitre IV. — *Relations d'orientation entre le fer et le protoxyde de fer.*

— Chapitre V. — *Interprétations.*

Conclusions générales.

ÉTUDES PRÉLIMINAIRES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Nous nous proposons d'exposer dans ce chapitre un certain nombre de remarques qui nous ont conduit à définir une méthode de préparation des échantillons de fer soumis ultérieurement à l'oxydation. Nous passerons en même temps en revue les méthodes que nous avons utilisées pour réaliser de façon très progressive la réaction à haute température. Pour terminer, nous définirons les techniques d'étude de la morphologie et de l'orientation de l'oxyde formé.

I. NATURE DU MÉTAL UTILISÉ — PRÉPARATION DES MONOCRISTAUX

Le métal utilisé dans nos premiers essais a été du fer « Armco ». Par suite de la teneur relativement élevée en impuretés de ce métal, nous avons opéré de nombreuses vérifications de nos résultats sur un fer de haute pureté, dont la préparation a été mise au point par MM. J. TALBOT, Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON [1'] au Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry, ou sur du fer « Puron » de la Compagnie Westinghouse. Les analyses types de ces trois qualités de fer sont données dans le tableau ci-après.

Dans chaque cas le métal est laminé en bandes de 3 à 5/10 mm d'épaisseur. Les plaquettes de 120 mm $\times$ 20 $\times$ 0,3 sont ensuite découpées dans ces bandes et soumises à la méthode classique de traction et recuit pour l'obtention de cristaux métalliques de quelques millimètres carrés à plusieurs centimètres carrés de surface. Nous avons généralement adopté les conditions suivantes :

a) chauffage préliminaire des plaquettes, 3 h à 950° C, dans l'hydrogène produit par électrolyse d'une solution de soude, purifié des traces d'oxygène qu'il contient par passage sur amiante platinée, et séché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré, passage sur soude caustique en écailles, et finalement anhydride phosphorique. La traversée d'une colonne de soude caustique en écailles, a pour but d'éliminer les traces d'acide sulfurique qui sont sans cette précaution entraînées par l'hydrogène;

b) allongement de 3 à 3,5 % par traction;

c) chauffage final dans l'hydrogène pur et sec à 880° C, pendant 72 h.

Cette méthode nous a donné des monocristaux de un à quelques centimètres carrés de surface. Il suffit de modifier la durée du recuit préliminaire ou la valeur de l'allongement pour obtenir d'autres dimensions des cristaux de fer.

IMPURETÉ %	ARMCO	PURON	FER PUR ÉLECTROLYTIQUE DE VITRY
Mn	0,025	Aucune impureté métallique à une teneur > 0,0015 %	0,0002
Ni	0,022		0,0007
Cu	0,100		0,0001
Co	0,025		0,0006
Si	0,01		
P	0,007		< 0,0001
As	0,028		< 0,0001
C	0,015	0,005	0,0015
O ₂		0,04	0,0035
N			0,0008
S	0,05		0,001

Afin de mettre en évidence les différents grains cristallins nous avons, dans quelques cas, utilisé après ces traitements une oxydation de 30 mn dans l'air à 300° C. On obtient ainsi des films minces d'oxydes présentant des teintes d'interférences différentes, en général, selon les divers individus cristallins. Cette méthode est connue sous le nom de méthode de TAMMANN, car elle a été notablement développée par cet auteur et ses collaborateurs [2].

II. — REMARQUES SUR L'OXYDATION DU FER A L'AIR A LA PRESSION ORDINAIRE ET A HAUTE TEMPÉRATURE

De nombreux auteurs ont étudié l'oxydation du fer à l'air et aux températures élevées. Il ne nous est possible de citer, ici, qu'un nombre restreint de travaux. Il convient de noter tout particulièrement ceux de PILLING et BEDWORTH [3], PFEIL [4], PORTEVIN, PRETET et JOLIVET [5], BÉNARD et ses collaborateurs [6] MEHL et ses collaborateurs [7], PAIDASSI [8].

BÉNARD et COUELLE [6] ont montré, en particulier, au cours de leur étude micrographique des pellicules d'oxyde formées à l'air à différentes températures, sur des échantillons polycristallins de fer, que l'adhérence de la pellicule d'oxyde de fer est particulièrement bonne vers 850° C. Cette pellicule est alors presque exclusivement constituée par du protoxyde de fer.

Nous avons donc initialement choisi cette température, afin de réaliser une étude cinétique en fonction de l'orientation de la face cristalline soumise à l'oxydation, analogue à celle effectuée pour le cuivre par BÉNARD et TALBOT [6]. Des plaquettes de $20 \text{ mm} \times 10 \times 0,3$ ont été découpées à la scie d'horloger dans des monocristaux métalliques, directement après le recuit de cristallisation dans l'hydrogène. Un trou de 1 mm de diamètre est percé dans l'échantillon qui est ensuite soigneusement lavé au benzène. Si on oxyde un tel échantillon pendant 1 h à l'air à 850°C , on constate, après refroidissement, que la pellicule d'oxyde est à peu près complètement décollée et présente un aspect boursoufflé caractéristique. Cet aspect avait été noté, en particulier, par PFEIL [4] sur métal polycristallin. Il n'est donc pas spécifique de l'oxydation des monocristaux mais s'observe, à un degré bien moindre il est vrai, sur du métal polycristallin.

Deux hypothèses se présentaient pour l'expliquer :

1^o les pustules sont dues aux gaz contenus dans le métal ou aux impuretés laissées sur la surface de celui-ci avant l'oxydation;

2^o les pustules étant plus nombreuses sur monocristaux, l'adhérence de l'oxyde est moins bonne sur un monocristal que sur un métal polycristallin.

Dans le but de résoudre cette question nous avons fait une série d'essais, consistant à effectuer des chauffages sous vide ou dans l'hydrogène de plaquettes de fer polycristallines, ou comportant seulement un nombre limité de cristaux. Dans chaque cas la surface du métal avait été initialement polie au papier émeri fin et soigneusement dégraissée avant tout traitement de cristallisation ou de recuit.

Les résultats obtenus sont les suivants :

a) un échantillon découpé dans une tôle laminée de $3/10 \text{ mm}$ d'épaisseur est oxydé pendant 1 h à l'air à 850°C . On observe quelques pustules sur la surface de l'oxyde;

b) un échantillon identique à (a) est oxydé dans les mêmes conditions, mais après avoir subi un chauffage de 1 h à 850°C sous bon vide ($p \neq 10^{-6} \text{ mm de Hg}$); l'oxyde obtenu est alors parfaitement homogène et adhérent et ne présente plus aucune trace de pustules;

c) un échantillon identique à (a) est chauffé 36 h dans l'hydrogène à 850°C , refroidi rapidement et oxydé ensuite 1 h à l'air à 850°C . L'oxyde formé est recouvert de pustules. Par contre, lorsque l'échantillon est refroidi lentement, après chauffage dans l'hydrogène, le nombre de pustules est moins grand après oxydation. De même, si un chauffage sous vide de 1 h à 850°C est effectué après le traitement dans l'hydrogène, les pustules disparaissent presque complètement;

d) des échantillons comportant des cristaux de grandes dimensions formés par recristallisation dans l'hydrogène comme il a été indiqué précédemment sont soumis à un traitement préalable sous vide de 1 h à 850°C , puis oxydés à l'air 1 h à 850°C ; l'oxyde obtenu présente encore quelques pustules.

Si le traitement préalable sous vide est prolongé pendant 8 h, on constate, après l'oxydation, que sur certaines faces monocristallines du métal l'oxyde est parfaitement adhérent et sans pustules, alors que sur d'autres faces, l'oxyde présente toujours quelques pustules.

*
* *

Il semble bien, d'après ces essais, que les gaz contenus dans le métal sont une des causes les plus importantes de la formation des pustules au cours de l'oxydation. Des traitements prolongés sous vide, de l'ordre de 8 h à 850° C, sont nécessaires pour éliminer la majeure partie de l'hydrogène introduit dans le métal au cours de la recristallisation. L'adhérence de l'oxyde formé à l'air doit dépendre également de l'orientation du métal sous-jacent.

Il est à noter que les conclusions que nous donnons ici ne concernent que l'oxydation à l'air dans le domaine α du fer. On trouve en effet au-dessus de 910° C et dans une zone de température qui s'étend de 910° à 950° C environ, même avec des échantillons soigneusement dégazés, une pellicule d'oxyde peu adhérente au métal. Ce fait a été bien mis en évidence par les expériences de BÉNARD et COQUELLE [6] qui observaient une proportion plus importante d'oxydes supérieurs après passage du point de transformation. Il a été signalé également par CHAUDRON et COLLONGUES [9] qui effectuaient des oxydations dans des mélanges hydrogène-vapeur d'eau. Il n'est pas encore clairement expliqué, mais doit être en relation avec le changement de structure du fer, comme l'avaient indiqué BÉNARD et COQUELLE.

III. — PRÉPARATION DE L'ÉTAT DE SURFACE

A. — Abrasion.

L'observation d'une surface au microscope métallographique exige que cette surface soit plane et polie. La méthode la plus simple, pour réaliser ces conditions, est de fixer l'échantillon sur un support et de le polir plan en utilisant une gamme de papiers abrasifs et finalement de l'alumine en suspension dans l'eau. Toutefois, si l'on désire étudier avec précision par la suite le développement d'une réaction chimique, à la surface, cette méthode ne peut suffire, puisque l'abrasion produit un écrouissage superficiel notable.

Afin de définir une technique correcte de préparation de la surface, nous avons choisi comme méthode de contrôle la formation des films minces d'oxyde présentant des teintes d'interférences que l'on obtient par chauffage à l'air vers 300° C. Dans certaines conditions ces teintes sont différenciées d'un cristal à l'autre; leur développement est toujours influencé par les impuretés et, en général, par tous les défauts et hétérogénéités de la surface. Nous considérerons comme correcte une préparation de surface permettant d'obtenir par oxydation à 300° C des teintes franches et bien uniformes sur toute l'étendue de chaque cristal. MEHL et Mc CANDLESS [10], qui ont étudié la vitesse d'oxydation de cristaux uniques de fer par cette méthode, faisaient suivre le dressage de la surface aux papiers émeri et à l'alumine d'un chauffage dans l'hydrogène purifié. Étant donné que l'abrasion perturbe souvent profondément la surface comme cela a été montré par BÉNARD, LACOMBE et CHAUDRON [11], cette méthode seule ne nous a pas toujours donné des résultats suffisamment reproductibles, et il a paru nécessaire d'éliminer la couche perturbée par polissage électrolytique.

B. — Polissage électrolytique.

Le polissage électrolytique du fer a été étudié par JACQUET [12] qui préconise le bain suivant :

· acide acétique cristallisable.....	1 000 cc;
· acide perchlorique ($d = 1,615$)	50 cc.

L'échantillon est poli dans le bain pendant 5 mn sous 38 à 40 V. L'échantillon doit être agité pendant l'opération; nous avons utilisé, pour notre part, une agitation par rotation. La vitesse de rotation a une grande importance et doit rester voisine de 30 tr/mn. En fin de polissage l'échantillon est sorti sous tension. Il est ensuite soigneusement lavé dans deux bains d'eau distillée et trois bains d'alcool absolu. Le séchage peut se faire à l'air comprimé sec et dépoussiéré. Ces diverses précautions sont nécessaires si l'on veut obtenir une surface parfaitement brillante et polie et sans trace de ternissement à l'œil ou au microscope.

Si l'on oxyde un tel échantillon 30 mn à 300° C les couleurs obtenues sont rarement uniformes sur un même cristal, et présentent le plus souvent une teinte lavée. Cette méthode de préparation de la surface n'est donc pas encore suffisante, mais ceci n'est pas surprenant si l'on tient compte que le polissage anodique, tend à former généralement un film mince d'oxyde qui peut atteindre jusqu'à 100 Å d'épaisseur comme l'ont montré récemment CAULE et COHEN [13]. Il a donc été nécessaire de faire suivre le polissage électrolytique d'un traitement prolongé dans l'hydrogène.

C. — Traitement dans l'hydrogène.

Un traitement de 48 h à 850° C dans l'hydrogène pur et sec donne d'excellents résultats et les teintes obtenues après l'oxydation à 300° C, sont alors franches et bien uniformes sur chaque cristal. Pour des cristaux de très petites dimensions, de l'ordre du millimètre carré, il est très souvent suffisant d'utiliser le traitement suivant qui a été appliqué dans tous les cas.

D. — Chauffage sous vide.

Nous avons dans tous les cas utilisé, comme traitement final des échantillons, un chauffage de 8 h sous vide ($p \neq 10^{-6}$ mm de Hg) afin de dégazer autant que possible les échantillons. Il est probable qu'il se forme dans ces conditions un film très mince d'oxyde. Toutefois, les teintes d'oxydation obtenues par oxydation ultérieure de 30 mn à 300° C sont parfaitement franches et uniformes sur chaque cristal.

CONCLUSIONS. — En résumé, nos échantillons ont subi de la façon la plus générale les traitements suivants :

- polissage aux papiers abrasifs et à l'alumine;
- polissage électrolytique;
- chauffage de 48 h à 850° C dans l'hydrogène;
- chauffage de 8 h à 850° C sous vide ($p \neq 10^{-6}$ mm de Hg).

L'ensemble de ces opérations est complexe mais ceci résulte du fait que la restauration chimique et physique de la surface d'un solide, polie en vue de l'observation au microscope, est une opération délicate qui exige le plus souvent des chauffages relativement longs dans des atmosphères appropriées.

Il est à noter que les échantillons que nous avons enfin de compte choisis comportaient toujours un nombre assez grand de cristaux (de 1 à quelques millimètres carrés de surface), ceci afin d'étudier le mécanisme de la réaction d'oxydation sur des surfaces d'orientations cristallines variées, strictement préparées et oxydées dans les mêmes conditions.

IV. — TECHNIQUES D'ÉTUDE DE L'OXYDATION SOUS BASSE PRESSION D'OXYGÈNE

Les premières observations sur l'oxydation du fer en atmosphère raréfiée d'oxygène remontent à 1906 et sont dues à OSMOND et CARTAUD [14], qui oxydaient un cristal de fer α sous une couche de magnésie calcinée à haute température. Plus tard CARPENTER et ELAM [15] ont réalisé des oxydations de fer sous basse pression d'oxygène au moyen d'une plaquette de cuivre placée au voisinage de leurs échantillons. Ces derniers étaient chauffés dans un tube de silice, dans lequel on avait au préalable fait le vide. La plaquette de cuivre désorbait lentement de l'oxygène et réalisait une oxydation progressive du fer. Toutefois, l'oxydation par cette méthode est encore trop rapide et ne permet pas de mettre en évidence les tout premiers aspects de la réaction que nous décrirons en détail au chapitre III. PFEIL [4] a, lui aussi, repris l'oxydation sous basse pression d'oxygène et indique un certain nombre de moyens pour la réaliser. Ce sont notamment : l'oxydation sous vide peu poussé, dans des mélanges H_2 - H_2O , dans une atmosphère de CO_2 , au moyen d'un oxyde chauffé de manière à obtenir sa décomposition partielle. Ces diverses méthodes ont permis à PFEIL de mettre en évidence, comme CARPENTER et ELAM, les belles cristallisations orientées de l'oxyde, dont nous ferons ultérieurement une étude détaillée.

Pour notre part nous avons utilisé les méthodes suivantes.

A. — Oxydation sous vide secondaire ou sous vide primaire avec fuite variable.

Dans le premier cas, on peut relier l'enceinte primaire évacuée par une pompe à palettes et l'enceinte secondaire dans laquelle le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à vapeur de mercure. Les robinets de raccordement entre les deux enceintes, primaire et secondaire, permettent, lorsqu'on les ouvre plus ou moins, de faire varier la pression à l'intérieur de l'enceinte secondaire. Le maintien d'une pression fixée à l'avance reste délicat par cette méthode.

On peut également réaliser l'oxydation sous la pression donnée par la pompe à palettes à laquelle est adjointe une fuite réglable placée en son voisinage.

B. — Oxydation dans un gaz inerte contenant des traces d'oxygène.

Des essais ont été effectués dans l'azote ou l'argon incomplètement purifiés.

C. — Oxydation au moyen d'un métal désorbant de l'oxygène.

Cette méthode est celle qui nous a donné jusqu'ici les meilleurs résultats (plus ou moins bien reproductibles toutefois) pour l'étude des premiers stades de l'oxydation du fer. Il suffit, par exemple, de placer l'échantillon à oxyder à 850° C sous vide entre deux plaquettes d'un fer riche en oxygène. On arrive à réaliser ainsi une oxydation très progressive et limitée. Il est nécessaire de laisser les échantillons plusieurs heures à 850° C dans l'enceinte, vidée en permanence par une pompe à mercure avec piège auxiliaire à azote liquide.

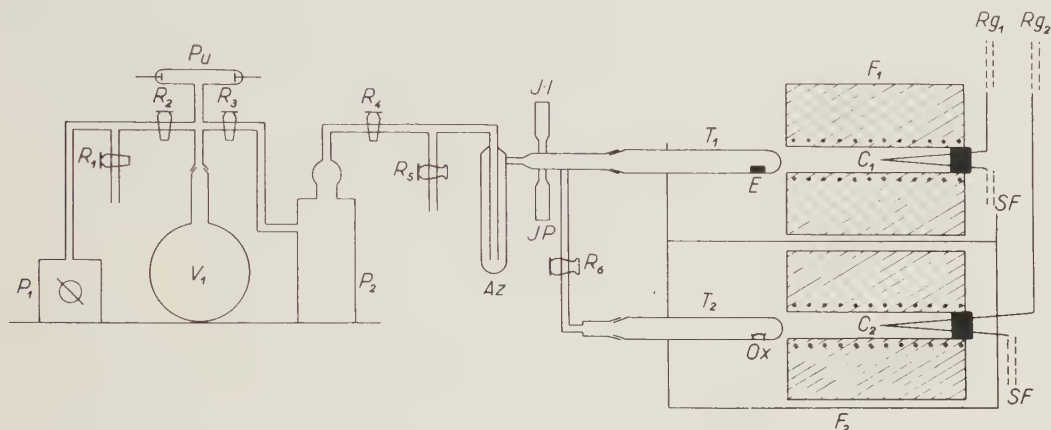


Fig. 1. — Schéma de l'appareil servant à l'oxydation des échantillons sous basse pression d'oxygène

P_1 : pompe à palettes.
 R_1 : robinet de rentrée d'air de la pompe à palettes.
 R_2 : robinet de communication avec la réserve de vide.
 V_1 : réserve de vide primaire.
 Pu : Plücker.
 R_3 : robinet de communication avec la pompe à mercure.
 P_2 : pompe à vapeur de mercure.
 R_4 : robinet de communication avec le tube à oxydation.

R_5 : rentrée d'air sur le vide secondaire.
 A_z : piège à azote liquide.
 $J.I.$: jauge à ionisation.
 $J.P.$: jauge de Pirani.
 T_1 : tube à oxydation des échantillons E.
 T_2 : tube de chauffage de l'oxyde OX.
 R_6 : robinet de communication entre T_1 et T_2 .
 F_1, F_2 : fours.
 C_1, C_2 : couples.
 Rg_1, Rg_2 : régulateurs de température.
 $S.F.$: soudure froide des couples.

D. — Oxydation à l'aide d'un oxyde chauffé dans une enceinte auxiliaire.

Cette technique, déjà proposée par PFEIL [4], a été développée par F. GRONLUND [16]. L'oxyde choisi a été l'oxyde de cuivre CuO , placé dans une nacelle, elle-même disposée dans une enceinte auxiliaire chauffée à température convenable pour obtenir une pression d'oxygène bien déterminée.

Un schéma de l'appareil utilisé est donné figure 1. Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe à palettes, puis d'une pompe à vapeur de mercure suivies d'un piège à azote liquide. Le tube T_1 , muni d'un rodage à une extrémité et fermé à l'autre extrémité, est en silice translucide, et contient les échantillons à oxyder.

Le tube T_2 identique à T_1 renferme l'oxyde de cuivre dans une nacelle.

Les tubes T_1 et T_2 sont chauffés respectivement par les fours mobiles F_1 et F_2 , eux-mêmes réglés par les régulateurs Rg_1 et Rg_2 qui sont commandés par des couples Chromel-Alumel.

Ces couples ont été étalonnés avec leur régulateur respectif avant toute opération et sont munis d'une soudure froide maintenue à 0°C ; les soudures chaudes sont disposées de façon à venir toucher le fond des tubes de silice, lorsque ceux-ci ont été coiffés par les fours mobiles dont sont solidaires les couples C_1 et C_2 . Les échantillons ou l'oxyde de cuivre se trouvent alors dans une zone de température uniforme qui s'étend sur une distance de 5 cm environ.

Avant toute oxydation les échantillons sont préchauffés sous très bon vide pendant 1 h à la température à laquelle s'effectuera l'oxydation. La pression mesurée à l'aide d'une jauge Ionivac (C.G.R.) est de l'ordre de 10^{-6} mm de Hg. L'oxygène est ensuite admis sous la pression désirée; pour cela on ouvre le robinet R_6 de communication avec le tube T_2 qui avait été au préalable vidé puis maintenu à la température convenable de décomposition de l'oxyde de cuivre. Les pressions d'oxygène entre 1 mm et 10^{-3} mm de Hg, sont mesurées à l'aide d'une jauge Pyrovac (C.G.R.).

PRÉCISION DES MESURES DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION.

Température.

Les variations de température n'excédaient pas dans nos expériences $\pm 5^\circ \text{C}$. Il convient toutefois de préciser que les valeurs des températures que nous indiquons dans la suite de l'exposé peuvent différer légèrement de la température réelle des échantillons, du fait que la soudure chaude des couples était située en dehors du tube laboratoire contenant les échantillons. L'erreur de lecture ainsi commise est de l'ordre de $+ 10^\circ$.

Pression.

Nos premières mesures de pression ont été peu précises par suite des difficultés rencontrées pour maintenir fixe cette pression. De plus, un même type de phénomène peut s'observer plus ou moins nettement pour une gamme relativement étendue de pression. Nous nous limiterons pour toutes ces raisons dans le présent exposé, à une étude qualitative des phénomènes observés en fonction des facteurs pression et température, en nous efforçant par contre de préciser l'influence de l'orientation de la face cristalline soumise à l'oxydation sur ces phénomènes.

V. — MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DE L'ORIENTATION DES PRODUITS DE LA RÉACTION

L'observation directe de la surface est effectuée, comme il a été indiqué, à l'aide du microscope métallographique.

L'orientation des cristaux de fer et celle des couches d'oxyde épaisses ont été étudiées au moyen des rayons X par la méthode de LAUE en retour [17]. Pour cette dernière nous avons utilisé le banc BÉNARD auquel a été adapté un chariot mobile de microscope, qui permet de donner à l'échantillon deux mouvements perpendiculaires

dans son plan distant de 3 cm de celui du film. Pour la prise d'un diagramme on commence par faire coïncider l'image du centre du collimateur de rayons X dans la lunette de visée avec le centre du réticule de cette dernière, constitué par deux fils en croix. Il suffit ensuite, laissant la lunette fixe, de déplacer l'échantillon dans son plan jusqu'à faire coïncider le cristal choisi avec le centre du réticule. La face visée à la lunette est opposée à celle qui reçoit le pinceau de rayons X. L'opération de visée est possible, car les cristaux s'étendent sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

Au cas où l'on a des échantillons à petits cristaux (de l'ordre de 1 à quelques millimètres carrés), on dépose sur chaque cristal, en un point de sa surface, un peu de platinocyanure de baryum mélangé à du baume du Canada. Ce dernier sèche très rapidement et l'on peut ainsi repérer facilement le cristal pour la prise du diagramme aux rayons X et obtenir la microphotographie correspondante au microscope métallographique.

Pour toutes les études de morphologie, il est nécessaire de prendre une direction repère. Nous avons choisi, ici, celle du bord sur lequel repose la plaquette sur son support. Cette direction est reportée sur le diagramme lui-même, et sur la microphotographie.

Il est nécessaire de faire à ce sujet quelques remarques. Si l'on se réfère essentiellement à la face polie, c'est-à-dire celle qui reçoit le pinceau de rayons X, il est nécessaire de lire le diagramme X sur sa face opposée à celle irradiée par les rayons diffractés en retour.

De même, comme la face polie est celle qui reçoit le pinceau de lumière dans le cas du microscope par réflexion, il est nécessaire, au moins avec le microscope REICHERT que nous avons utilisé, de lire la microphotographie sur papier, par transparence. Il est plus facile de reporter les directions étudiées sur un calque et de lire ce calque par transparence.

QUELQUES ASPECTS DE L'OXYDATION DU FER DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS DE PRESSION ET DE TEMPÉRATURE

Il est utile de donner, dès maintenant, un aperçu général des phénomènes qu'il est possible d'observer dans l'oxydation des cristaux de fer, lorsque l'on se déplace dans l'échelle des pressions et des températures. Nous pourrions ainsi aborder dans les prochains chapitres, avec une vue plus synthétique, une étude détaillée spécialement axée sur l'importance du facteur orientation cristalline.

I. — FILMS MINCES COLORÉS FORMÉS SOUS PRESSION NORMALE D'OXYGÈNE

Nous avons déjà signalé, au chapitre précédent, que la formation de ces films nous a servi de méthode de contrôle de l'état de surface et nous avons indiqué la série des opérations qui ont paru nécessaires à l'obtention de films dont les teintes soient franches et bien uniformes sur chaque cristal.

Nous donnerons ici un aperçu rapide sur quelques propriétés de ces films.

A. — Nature des films.

Une étude effectuée à l'aide de la diffraction électronique en collaboration avec J. MOREAU [18] a fourni les résultats suivants : de 300° C à 550° C, on note, en général, l'existence de deux phases : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ à la partie externe du film, et Fe_3O_4 au voisinage du métal. Au-dessus de 600° C, il y a coexistence des trois oxydes : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, Fe_3O_4 et FeO .

B. — Couleur en fonction de l'orientation.

L'observation visuelle de la couleur des films obtenue après 30 minutes dans l'air à 290° C sur différentes orientations cristallines, fournit les résultats suivants :

— plan diagonal du cube	(110),	jaune clair	} teintes du premier ordre
— plan	(321),	jaune rosé	
— plan octaédrique	(111),	violet	
— plan d'une face du cube	(100),	bleu	

Ces résultats sont en accord avec ceux de TAMMAN [2] et MEHL et McCANDLESS [10]. Ils permettent de se faire rapidement une idée de l'orientation de surfaces monocristallines de fer et nous les avons utilisés dans ce but. Il est à noter que l'observation directe de la couleur ne permet pas actuellement une mesure précise de l'épaisseur. Parmi les nombreux travaux effectués à ce sujet il convient de citer ceux de U. R. EVANS et ses collaborateurs [19], TRONSTAD et ses collaborateurs [20], A. B. WINTERBOTTOM [21].

C. — Traitement des films minces colorés sous vide à 850° C.

a) Les films formés par oxydation de 30 mn à 290° C dans l'air disparaissent facilement par chauffage 1 h sous vide à 850° C. La surface du métal devient parfaitement brillante. Si l'on réoxyde à nouveau, les teintes réapparaissent extrêmement nettes et délimitent les contours actuels des grains du métal.

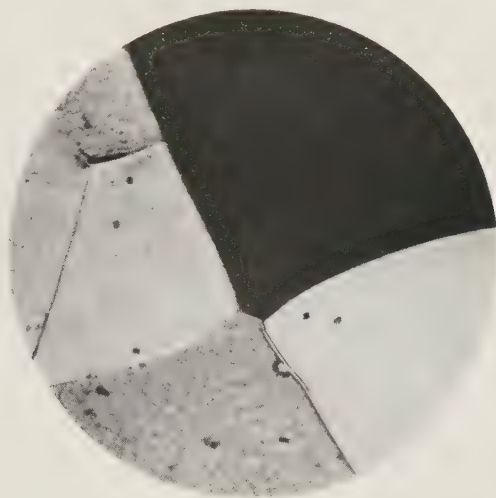


Fig. 2. — Films minces colorés
obtenus sur le fer par oxydation vers 300° C
Application à l'étude de la recrystallisation du métal
($\times 400$)

La *figure 2* montre de quelle façon il est possible d'utiliser cette propriété pour l'étude de la recrystallisation du métal [22]. Quatre plages colorées distinctes définissent les limites actuelles de quatre cristaux du métal ayant subi une recrystallisation au cours du chauffage sous vide. Les anciennes limites restent apparentes et correspondent à des contours très différents. On peut remarquer, bien que très imparfaitement à cause de la reproduction en noir et blanc, que les teintes sont franches et bien uniformes sur chaque cristal.

b) Les films formés par oxydation de 30 mn à 400° C, sont nettement plus épais que les précédents et les teintes obtenues sont du second ordre ou d'ordre supérieur.

En chauffant 1 h à 850° C sous vide les échantillons sur lesquels viennent d'être formés ces films, d'une part, nous avons constaté que les teintes disparaissent et, d'autre part, l'oxyde qui recouvrait initialement de façon uniforme la surface, s'est rassemblé en des points particuliers.

* * *

On observe donc à haute température, vers 850° C, un véritable phénomène de coalescence d'une couche d'oxyde formée à plus basse température vers 400° C. Un tel phénomène peut être responsable de la disparition des teintes d'interférence correspondant aux films plus minces d'oxyde obtenus par oxydation à 300° C et chauffés à 850° C sous vide. Les amas d'oxyde en nombres limités, formés dans ce dernier cas, auraient des épaisseurs trop faibles pour être visibles au microscope optique, même à fort grossissement.

II. — OXYDATION A HAUTE TEMPÉRATURE SOUS PRESSION LIMITÉE D'OXYGÈNE

A haute température, vers 850° C, la réaction d'oxydation à l'air sous pression atmosphérique est beaucoup trop rapide pour qu'il soit possible d'en étudier les aspects initiaux. Il nous a paru qu'un moyen de réaliser cette étude serait de ralentir considérablement la réaction en opérant l'oxydation sous une faible pression d'oxygène. Nous avons déjà décrit au chapitre premier les techniques que nous avons utilisées dans ce but : oxydation dans un vide partiel, dans un gaz inerte contenant des traces d'oxygène, à l'aide d'un oxyde chauffé, ou d'un métal riche en oxygène. Quelle que soit la méthode utilisée, les résultats observés sont fonction de la pression d'oxygène à laquelle on opère.

A. - Formation des germes vers 850° C sous très basse pression d'oxygène, de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure.

Des échantillons comportant un nombre limité de cristaux de fer sont préparés comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent. L'appareil utilisé pour les oxyder a été décrit au chapitre premier; il peut servir indifféremment à l'oxydation sous vide peu poussé, dans l'oxygène pur, ou par l'intermédiaire d'un métal incomplètement désoxydé (voir *fig. 1*). Considérons, par exemple, le cas de l'oxydation dans l'oxygène pur. Les échantillons sont placés dans un tube de silice et portés à 850° C sous très bon vide ($p \approx 10^{-6}$ mm de Hg) pendant 1 h environ, ceci afin de les préchauffer et de stabiliser parfaitement leur température. L'oxygène est ensuite admis sous la pression désirée. En fin d'oxydation, la communication avec la source d'oxygène est coupée, un très bon vide est rétabli et le tube de silice qui contient les échantillons est trempé à l'eau. Le rétablissement d'un très bon vide a pour but d'éviter toute oxydation au cours du refroidissement.

En choisissant pour l'oxydation ménagée une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg, on constate, après une durée qui peut varier d'une demi-heure à quelques heures, que la surface du métal ne s'est pas recouverte uniformément d'un film continu d'oxyde.

L'oxyde apparaît en certains points sous forme de petits cristaux bien individualisés que nous avons appelés des germes [23, 24]. Un aspect de ces germes au grossissement 400 est donné dans la *figure 3* et la *figure 4* correspond à une microphotographie prise au grossissement 1 200. On voit que le nombre des germes par unité de surface est fonction du cristal métallique sous-jacent et que leurs formes et leurs directions en dépendent également.

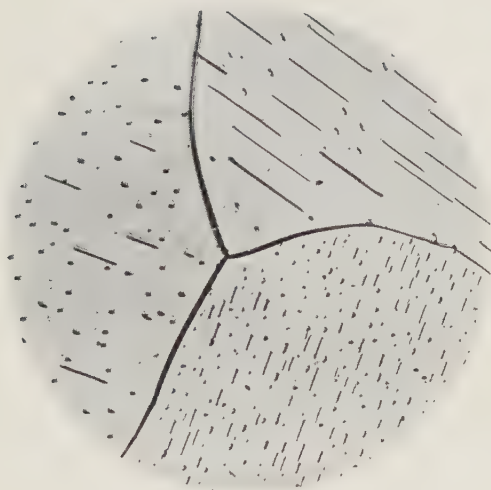


Fig. 3. — Germes d'oxyde formés sur le fer à 850° C,
sous une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg
La répartition des germes est très variable
d'un cristal à l'autre

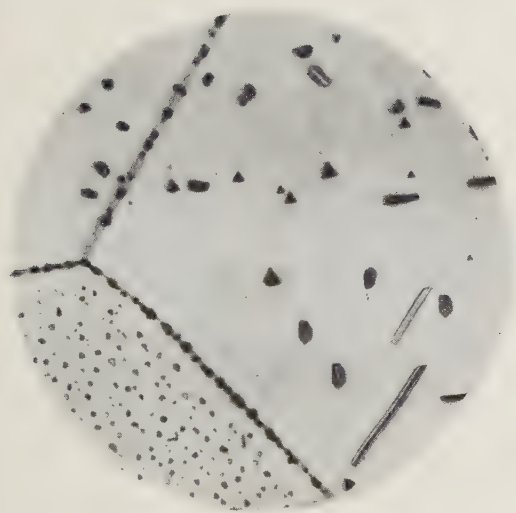


Fig. 4. — Germes observés à fort grossissement
Ces germes présentent un petit nombre
de formes géométriques définies
($\times 1\,200$)

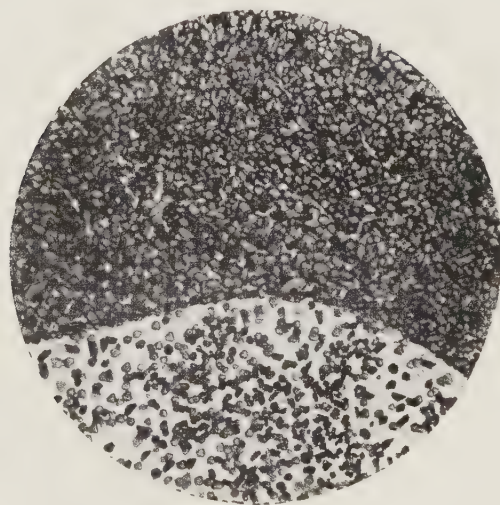


Fig. 5. — Germes d'oxyde très nombreux
sur la surface du métal obtenus par oxydation à 850° C
sous une pression d'oxygène de 10^{-1} à 10^{-2} mm de Hg
($\times 400$)

B. Formation de cristaux épitaxiaux vers 850° C sous basse pression d'oxygène.

Lorsque l'on opère sous des pressions d'oxygène très légèrement supérieures, 10^{-1} à 10^{-2} mm de mercure on constate que le nombre et la vitesse de croissance des germes sont notablement accrus (*fig. 5*). Après un certain temps, une heure à quelques heures sous 10^{-1} à 10^{-2} mm de mercure d'oxygène, ou quelques minutes sous 1 mm de Hg, la surface est entièrement recouverte par du protoxyde de fer dont l'épaisseur s'accroît progressivement [24, 25]. La morphologie de celui-ci dépend de l'orientation du réseau métallique sous-jacent et sur certaines faces l'oxyde possède un aspect basal-tique ou lamellaire visible au microscope, sur d'autres la cristallisation semble confuse (*fig. 6*). Aux différences d'aspect correspondent des inégalités de croissance de la couche d'oxyde.

Comme nous l'avons déjà signalé, des aspects analogues avaient été également observés par OSMOND et CARTAUD [14], et surtout par CARPENTER et ELAM [15], PFEIL [4] et plus récemment par COLLONGUES et CHAUDRON [9] qui opéraient l'oxydation dans des mélanges hydrogène, vapeur d'eau.

L'étude de l'orientation de l'oxyde a été effectuée par la méthode de LAUE en retour. L'oxyde présente en général une texture orientée comme le montre la *figure 7*. Dans celle-ci les taches ponctuelles correspondent au métal et les portions d'anneaux DEBYE-SCHERRER, caractéristiques d'une texture fortement orientée, correspondent à l'oxyde.

Dans quelques cas favorables on obtient un pseudo-monocristal d'oxyde sur un cristal unique du métal. Ceci est le cas pour des plans du métal voisins des faces du cube de fer.

C. — Oxydation sous basse pression d'oxygène à des températures inférieures à 850° C.

En réalisant une oxydation ménagée de plusieurs heures à des températures comprises entre 700° et 750° C et sous des pressions de l'ordre de 10^{-1} mm de mercure, nous avons constaté [24] que l'oxyde formé ne présente plus les belles cristallisations observées précédemment. La surface de l'oxyde possède maintenant le poli du métal sous-jacent quelle que soit d'ailleurs l'orientation de ce dernier. Cependant on peut encore noter les différences d'épaisseur de la couche d'oxyde suivant les diverses orientations des cristaux métalliques. L'examen aux rayons X montre que, dans ces conditions, on obtient toujours un diagramme de cristal unique d'oxyde sur un cristal unique de métal (*fig. 8*).

Ce résultat nous permettra, au chapitre IV, une étude détaillée de l'orientation du réseau cristallin de l'oxyde par rapport à celui du métal.

Si maintenant l'on effectue une oxydation, toujours sous pression réduite, de l'ordre de 10^{-1} mm de Hg, mais à une température voisine de 650° C, on observe au bout d'une heure à quelques heures la formation de films minces d'oxydes présentant des teintes d'interférences.

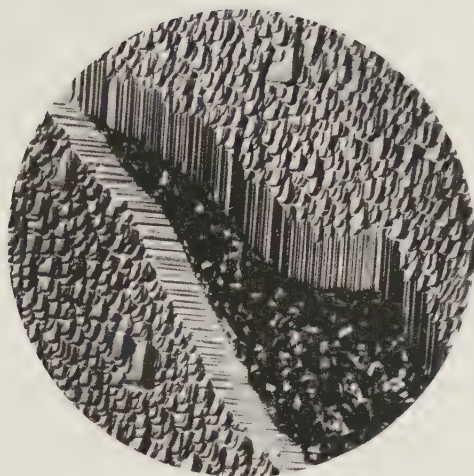


Fig. 6. — Couches de protoxyde de fer
obtenues par oxydation à 850° C
sous une pression d'oxygène de 1 à 10^{-1} mm de Hg
Aspect variable et différences d'épaisseur de l'oxyde
suivant l'orientation du métal sous-jacent

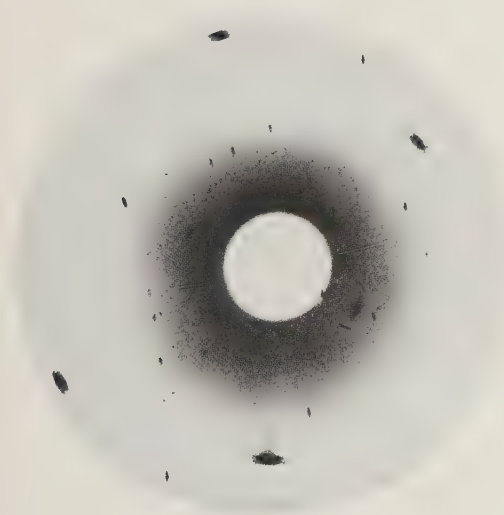


Fig. 7. — Cristal unique de métal
oxydé plusieurs heures à 850° C
sous une pression d'oxygène de 1 mm à 10^{-1} mm de Hg
et étudié par la méthode de LAUE en retour
Les portions d'anneaux DEBYE-SCHERRER
correspondent à l'oxyde (fortement orienté sur le métal)

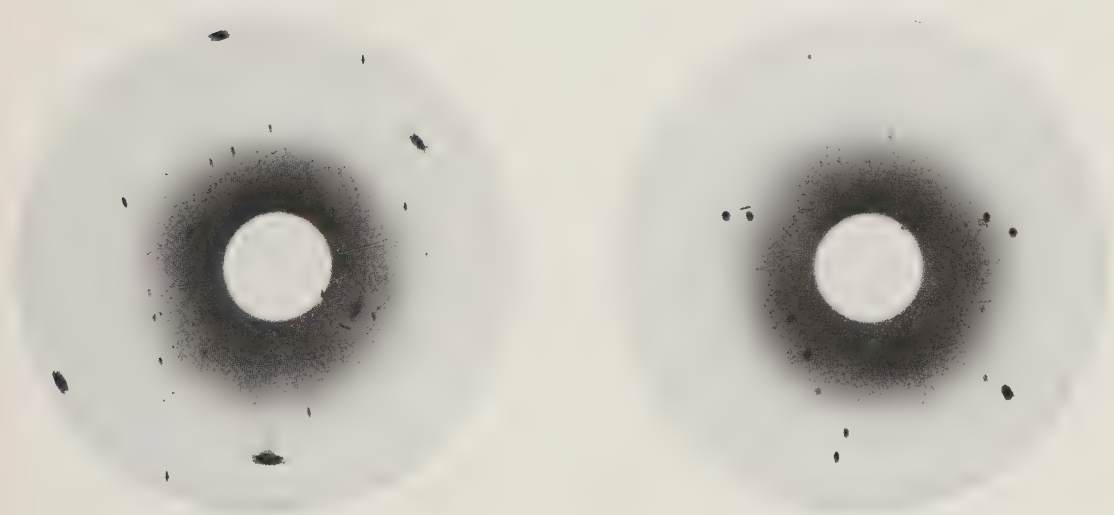


Fig. 8. — Cristal unique de métal
oxydé plusieurs heures à 750° C
sous une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-1} mm de Hg
et étudié par la méthode de LAUE en retour
On observe ici la superposition de deux diagrammes
de cristal unique (oxyde et métal)

Conclusions.

Les résultats obtenus dans l'oxydation d'échantillons de fer monocristallins et pour différentes conditions de température et de pression sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

TEMPÉRATURE (°C)	PRESSION D'OXYGÈNE (mm de Hg)	DURÉE D'OXYDATION	RÉSULTATS
300° environ	Normale	30 minutes	Films minces colorés.
850°	De l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3}$	30 minutes à quelques heures	Oxydation de type dis- continu, germes.
850°	10^{-1} à 10^{-2}	10 minutes à 30 minutes	Germes très nombreux.
850°	De l'ordre de 1 à 10^{-1}	30 minutes à quelques heures	Couches d'oxyde épitaxiques à belles cristallisations.
750°	De l'ordre de 1 à 10^{-1}	Quelques heures	La surface de l'oxyde pos- sède le poli du métal sous-jacent. Oxyde mo- nocristallin aux rayons X.
650°	De l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2}	Deux heures	Films minces colorés.

Le perfectionnement de la mesure des pressions nous a conduit à quelques modifications des données de la pression et du temps par rapport aux chiffres que nous avons indiqués précédemment [24].

La réaction d'oxydation à la surface du fer se présente donc suivant les conditions de pression et de température sous deux aspects principaux :

- une oxydation de type continu qui intéresse toute la surface du métal;
- une oxydation de type discontinu par germes, qui n'existent qu'en des points privilégiés de la surface du métal. Toutefois, pour faire apparaître ce dernier phénomène, il convient de se placer à haute température et de limiter la pression d'oxygène. Il n'est pas exclu de supposer qu'un tel phénomène puisse exister dans un large domaine de pression et de température à un stade transitoire de la réaction. Il est certainement trop rapide pour être visible à haute température et sous pression normale d'oxygène. De plus, aux basses températures les germes d'oxyde initialement formés doivent être trop petits pour être aisément visibles.

Si, à une température donnée, suffisamment élevée, on augmente la pression à partir d'une pression basse, le nombre des germes par unité de surface augmente, en

même temps qu'ils se développent rapidement en dimensions et l'on obtient une couche continue d'oxyde.

Si, pour une pression donnée faible, on fait décroître progressivement la température à partir d'une température élevée, on doit augmenter également le nombre de germes et obtenir en fin de compte une oxydation généralisée.

On peut passer d'une couche d'oxyde continue, initialement formée à basse température à un oxyde discontinu, en élevant la température. La transformation inverse par abaissement de température est certainement trop lente pour être facilement visible.

En ce qui concerne les belles cristallisations de l'oxyde, observées à haute température et sous basse pression d'oxygène, il semble qu'un ralentissement de la réaction est toujours favorable à la mise en évidence de différences de réactivité suivant les diverses orientations cristallines. Le développement d'un cristal d'oxyde dans une atmosphère gazeuse peut, à ce point de vue, être rapproché de la croissance d'un cristal de sel dans une solution sursaturée.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE GERMINATION DE L'OXYDE DE FER A 850° C SOUS TRÈS BASSE PRESSION D'OXYGÈNE

Dans le précédent chapitre, nous avons indiqué qu'à 850° C, à condition de choisir convenablement la pression d'oxygène, il est possible d'observer une croissance de l'oxyde par germes, en des points privilégiés de la surface du métal. Le présent chapitre sera consacré à l'étude de la nature de ces germes, de certains de leurs aspects en relation avec l'état de surface ou la recristallisation du métal, et enfin de leur fréquence et leur morphologie en fonction de l'orientation de la face cristalline de fer soumise à l'oxydation.

I. — NATURE DE L'OXYDE FORMÉ

Les épaisseurs des germes sont très faibles, et certains d'entre eux présentent parfois des teintes d'interférences. La diffraction électronique est donc tout indiquée pour étudier la nature de l'oxyde qui les constitue. Des échantillons de fer pur ont été oxydés dans ce but à 850° C, sous pression réduite d'oxygène, de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg, pendant 30 mn. Un très bon vide ($p \approx 10^{-6}$ mm de Hg) est rétabli en fin d'oxydation pendant 10 mn environ, puis le tube de silice contenant les échantillons est trempé à l'eau. Le rétablissement d'un bon vide avant trempe a pour but d'empêcher une oxydation au cours du refroidissement. Celui-ci demande, pour être complet, 1 à 2 mn environ. Si les échantillons doivent attendre quelques heures avant la prise du diagramme, ils sont alors placés en ampoule scellée sous vide. Les diagrammes de diffraction électronique par réflexion (obtenus grâce à l'obligeance de J. MOREAU) montrent qu'il se forme, en général, uniquement du protoxyde de fer FeO à la surface du métal (*fig. 9*). Toutefois lorsque le refroidissement est lent ou si l'oxydation est plus poussée, on observe dans quelques cas la présence de Fe₃O₄ en plus de FeO. Si le refroidissement est lent, on peut en effet avoir décomposition partielle en-dessous de 570° C du protoxyde formé à plus haute température, en fer et magnétite suivant la réaction :



Il est à noter que le diagramme de diffraction électronique obtenu correspond à l'ensemble de la surface explorée par le faisceau d'électrons. Une question se pose à ce sujet : existe-t-il également de l'oxyde entre les germes ? Dans l'état actuel de nos techniques d'investigation il paraît difficile de donner une réponse précise à cette question, qu'il serait utile de résoudre pour bien comprendre le phénomène de germination.

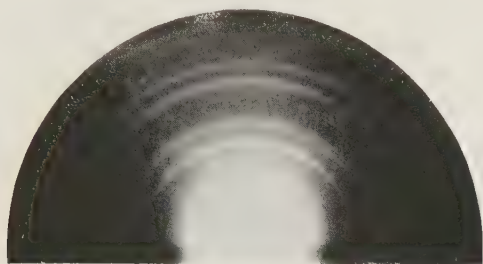


Fig. 9. — Diagramme de diffraction électronique par réflexion sur un échantillon de fer polycristallin sur lequel ont été formés des germes à 850° C sous basse pression d'oxygène
Les germes sont constitués par du protoxyde de fer

Il est très vraisemblable qu'un film extrêmement mince de protoxyde recouvre toute la surface du métal au cours de l'oxydation, puisque la pression d'oxygène reste toujours très supérieure à la tension de dissociation de FeO . Toutefois, sous vide poussé, l'oxyde qui constitue un tel film devrait avoir tendance à migrer vers les germes déjà formés qui semblent en définitive les points de plus facile fixation de l'oxygène. Quelle pourrait être l'épaisseur de ce film d'oxyde entre les germes ? Nous pouvons simplement affirmer que si un tel film existe véritablement, son épaisseur est très inférieure à celle des films interférentiels, c'est-à-dire probablement inférieure à une centaine d'Angströms.

II. — ASPECTS DES GERMES EN RELATION AVEC L'ÉTAT DE SURFACE ET LA RECRISTALLISATION DU MÉTAL

A. — État de surface.

Le phénomène de germination est très sensible à tous les défauts ou hétérogénéités physiques ou chimiques de la surface comme le montre par exemple la *figure 10*. On voit sur celle-ci (au grossissement 1 200) une sorte de couronne de germes de faibles dimensions, qui doivent être localisées au voisinage d'une impureté laissée sur la surface du métal à la suite du polissage électrolytique.

De plus, à première vue, il semble que les différences de répartition des germes suivant les diverses faces cristallines soient en relation avec la fréquence et la disposition de stries qui apparaissent quelquefois à la surface du métal au cours du chauffage prolongé sous vide (cf. *fig. 11*). Ce phénomène de striation et d'attaque thermique de la surface est à relier à la présence de traces d'oxygène. Il s'accroît lorsqu'on prolonge le chauffage à 850° C pendant une vingtaine d'heures sous une pression voisine de 10^{-4} mm de Hg. Cependant dans le cas du fer α , les striations ne sont pas toujours



Fig. 10. — Germes plus nombreux
au voisinage d'une impureté laissée sur la surface
par le polissage électrolytique ($\times 1\,200$)



Fig. 11. — Les germes paraissent dans certains cas
en relation avec des stries apparues sur la surface du métal
au cours du chauffage sous vide ($\times 1\,200$)



Fig. 12. — Déplacement important du joint inter cristallin
au cours de la germination
($\times 400$)

parfaitement nettes à cette température. Par contre MOREAU et BÉNARD qui ont étudié l'oxydation sélective d'alliages nickel-chrome aux températures élevées, dans des mélanges hydrogène-vapeur d'eau, ont observé de façon particulièrement nette [29] ce dernier phénomène vers 1 200° C.

Ces réarrangements superficiels d'un métal à haute température et en présence de traces d'oxygène sont à rapprocher de ceux déjà obtenus par ELAM [26] et JACQUET [27] sur le cuivre, SHUTTLEWORTH, KING et CHALMERS [28] sur l'argent.

Dans nos propres essais sur le fer nous avons pu constater que le phénomène de striation précède l'apparition des germes à 850° C au cours d'un chauffage de 20 h des échantillons sous des pressions de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} mm de Hg d'oxygène. Si l'on augmente légèrement la pression, les germes apparaissent dans ce cas sous forme de points répartis le long de ces lignes, mais, par la suite, les germes se développent, et leurs directions ou leur répartition n'ont, très souvent, aucun rapport apparent avec les lignes de stries. Nous reviendrons sur ce point après avoir étudié aux rayons X la morphologie des germes en relation avec l'orientation du métal sous-jacent.

B. — La recristallisation du métal.

Laissant de côté ce qui se passe dans la partie centrale de la surface du grain cristallin, il est utile de considérer maintenant la formation des germes au voisinage des limites intercrystallines, en même temps que l'influence sur ce phénomène d'une migration de ces dernières au cours de l'oxydation.

On peut faire les remarques suivantes :

1° dans le cas où il n'y a pas eu déplacement du joint cristallin, les germes sont fréquemment très nombreux sur celui-ci, comme le montrent les *figures* 4 et 11 données précédemment;

2° il existe parfois une bande dépourvue de germes au voisinage du joint de grain. Ce phénomène a été également noté par MOREAU et BÉNARD [29] qui ont retrouvé récemment un phénomène de germination dans le cas de l'oxydation sélective d'alliages nickel-chrome;

3° dans le cas où il y a déplacement des limites intercrystallines au cours de l'oxydation, la position initiale de celles-ci est révélée, en général, par une ligne de germes plus rapprochés que sur le reste des cristaux limitrophes. Par contre, la limite finalement atteinte, visible par attaque thermique, est le plus souvent exempte de germes. C'est ce que montre la *figure* 12. On voit qu'il y a eu, ici, déplacement important des limites cristallines. La *figure* 13 permet de se représenter de façon plus précise de tels déplacements. En superposant aux germes un film à teintes d'interférences par une oxydation ultérieure à 300° C, il est facile de vérifier que la limite finalement atteinte est bien celle qui est exempte de germes. Ceci permet de penser que les premiers germes formés servent de centres de capture pour toute fixation ultérieure de l'oxygène. Il est toutefois possible d'observer, dans bien des cas, des déplacements successifs de limites cristallines soulignés par la présence de germes comme le montre la *figure* 14.

La *figure* 15 montre, en outre, que la présence d'un germe sur la surface du métal peut entraîner une modification du déplacement de la limite intercrystalline.

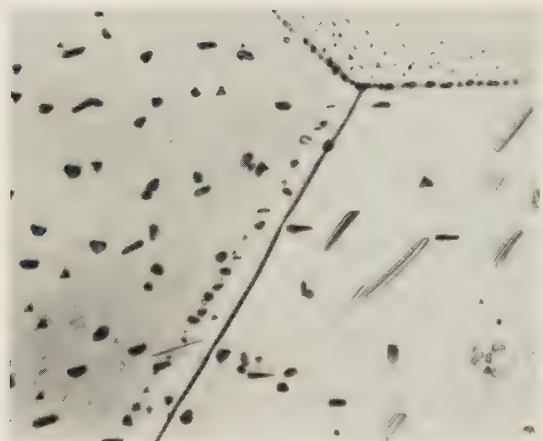


Fig. 13

La position initiale du joint intercrystallin est marquée par un alignement de germes
la position après déplacement par une ligne
exempte de germes ($\times 1\,200$)

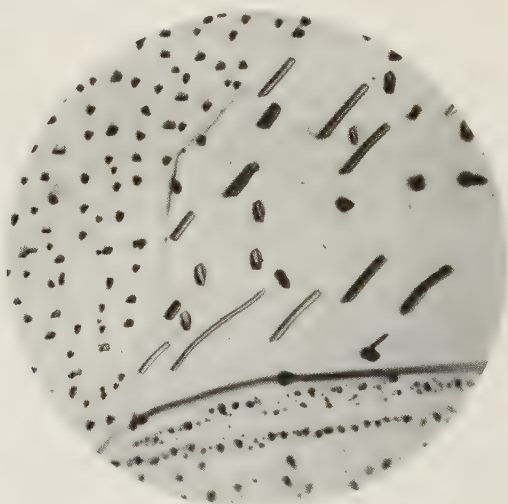


Fig. 14

Déplacements successifs des limites intercrystallines soulignés par des alignements de germes ($\times 1\,200$)



Fig. 15

Le déplacement de la limite intercrystalline a été modifié par la présence d'un germe sur la surface ($\times 1\,200$)

III. — INFLUENCE DE L'ORIENTATION DE LA FACE CRISTALLINE DE FER SOUMISE A L'OXYDATION

Dans le chapitre précédent nous avons montré que le nombre par unité de surface (que nous appellerons également densité superficielle) ainsi que les dimensions, les directions et la morphologie des germes sont fonction du cristal métallique sous-jacent. Nous examinerons successivement ces différents aspects.

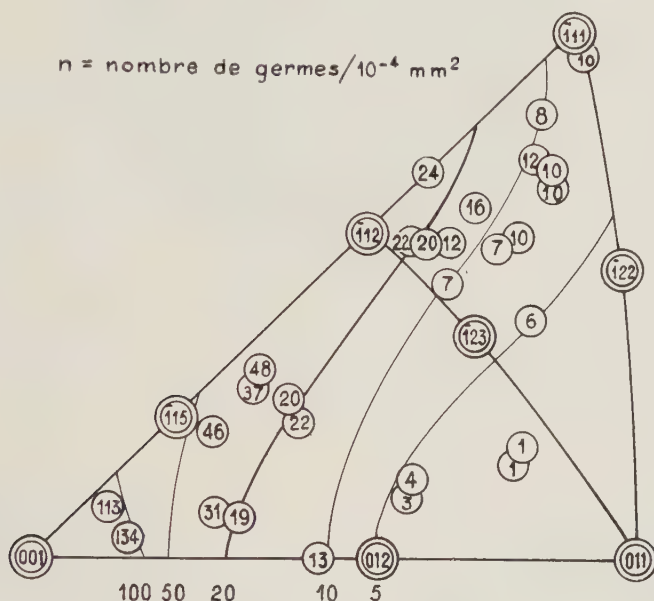
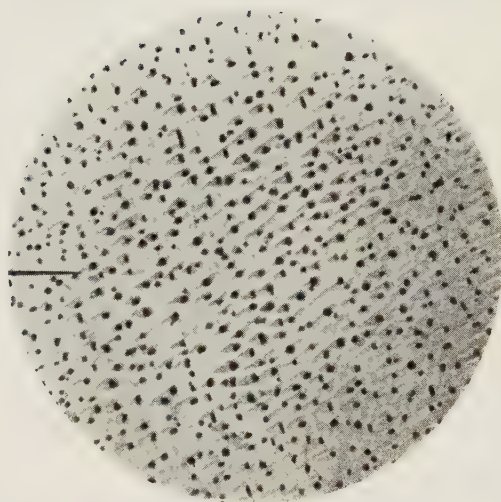


Fig. 16. — Représentation des densités superficielles des germes dans le triangle stéréographique. Des plans d'indices simples ont été symbolisés par deux cercles concentriques; les chiffres marqués à l'intérieur des autres cercles représentent le nombre de germes par 10^{-4} mm^2 sur le plan déterminé par la position du cercle

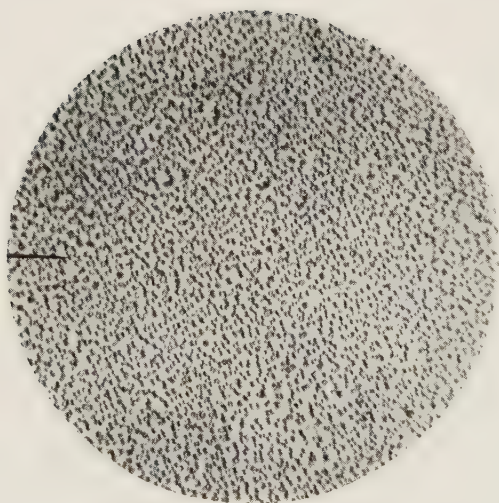
A. — Nombre des germes.

Pour déterminer celui-ci nous avons choisi des échantillons comportant un assez grand nombre de cristaux (de un à quelques millimètres carrés de surface) et après oxydation à 850° C , sous très basse pression d'oxygène un diagramme de LAUE en retour est pris pour chaque cristal ainsi qu'une microphotographie à l'immersion ($g = 1\ 200$), comme il a été indiqué au chapitre premier.

Les résultats obtenus pour un échantillon dont vingt-huit cristaux ont été étudiés sont résumés dans la *figure 16*. Dans celle-ci, nous avons adopté la représentation conventionnelle des plans dans le triangle stéréographique. Un certain nombre de plans d'indices simples comme (100), (111), (110) ont été indiqués par deux cercles concentriques. De leur côté les cristaux étudiés ont été symbolisés par un seul cercle à l'intérieur duquel se trouve noté le nombre n de germes par 10^{-4} mm^2 . On voit facilement



(112)



a (001)



b (011)

Fig. 17. Aspects des germes au voisinage des plans (001), (011), (112) au même grossissement ($\times 1\,200$)

que ce nombre varie de 1 à 100, lorsqu'on passe du plan (110) au plan (100) et de 1 à 10 seulement lorsqu'on passe de (110) à (111). De plus la variation de densité superficielle est régulière à l'intérieur du triangle stéréographique et il a été possible de tracer un certain nombre de lignes d'égale densité superficielle analogues à des lignes de niveau d'une carte géographique. Une juxtaposition des aspects micrographiques des germes au même grossissement ($g = 1\,200$) sur des plans voisins de (100) (110) (211) est donnée dans les *figures 17 a, 17 b, 17 c*.

B. — Dimensions des germes.

Sur un même plan les dimensions des germes sont fonction de leur forme, comme on peut le voir, par exemple, pour le plan (110). Toutefois il est facile d'apprécier des dimensions moyennes pour chaque plan. On constate ainsi que plus les germes sont nombreux sur une face cristalline du métal, plus leurs dimensions moyennes sont faibles. En d'autres termes, leur surface moyenne varie en sens inverse de leur densité superficielle. Ceci tend à réduire les différences entre les quantités d'oxygène fixées sur les diverses faces cristallines. Si l'on voulait apprécier micrographiquement ces quantités d'oxygène, il faudrait évidemment tenir compte, d'une part, de la croissance latérale des germes parallèlement à la surface et, d'autre part, de leur croissance dans une direction perpendiculaire à celle-ci. Nous noterons simplement le fait suivant : à mesure que l'oxydation progresse par germination à 850°C , les plans voisins de (111) semblent être les plus lents à se recouvrir en totalité par du protoxyde de fer.

C. — Morphologie des germes.

Il est intéressant d'examiner la morphologie des germes en premier lieu au voisinage de quelques plans d'indices simples du fer sous-jacent. Nous sélectionnerons dans ce but des aspects caractéristiques en utilisant au besoin divers échantillons.

Les remarques qui concernent l'obtention du diagramme de LAUE et de la micrographie correspondante ont été données à la fin du premier chapitre et nous n'y reviendrons pas ici. Indiquons simplement que les diagrammes de LAUE ont été complétés dans chaque cas par des projections stéréographiques détaillées.

1. — Surface du métal voisine d'une face du cube de fer α .

Nous noterons celle-ci (001).

Les germes ont la forme de carrés, comme le montre en première approximation la *figure 18 a* qui correspond à une microphotographie prise au grossissement 2 000. Les côtés de ces carrés sont parallèles aux directions [100] et [010] du plan (001) du métal sous-jacent.

Cette relation, schématisée *figure 18 b*, n'est parfaitement réalisée que pour le plan (001) lui-même et, en fait, le plan du cristal correspondant à la micrographie de la *figure 18 a* est incliné de 12° sur (001), ce qui explique que les formes observées diffèrent légèrement de carrés.

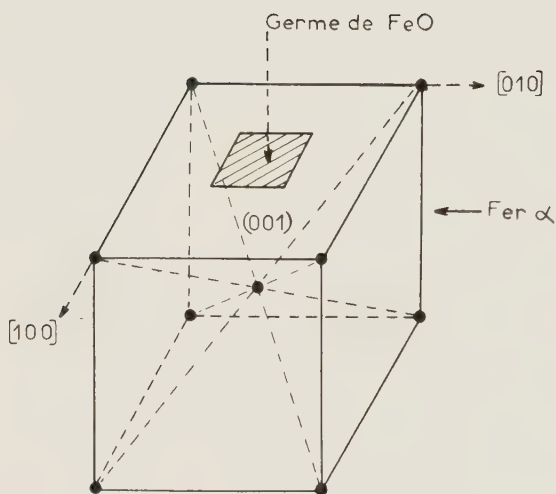


Fig. 18 b. — Schéma montrant la disposition d'un germe sur une face $(001)_{Fe}$

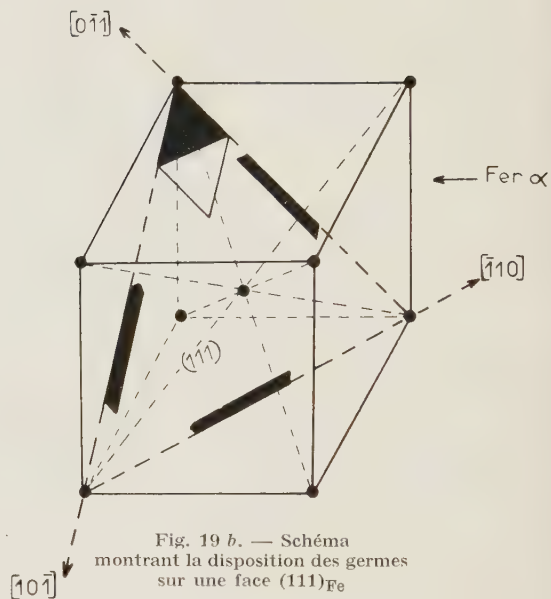


Fig. 19 b. — Schéma montrant la disposition des germes sur une face $(111)_{Fe}$

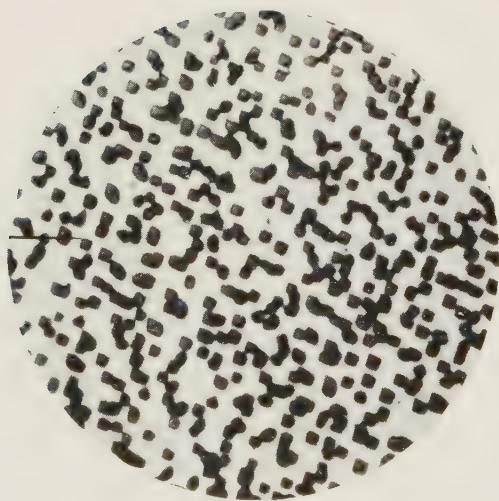


Fig. 18 a. — Aspect micrographique des germes sur un plan voisin de $(001)_{Fe}$ ($\times 2\,000$)

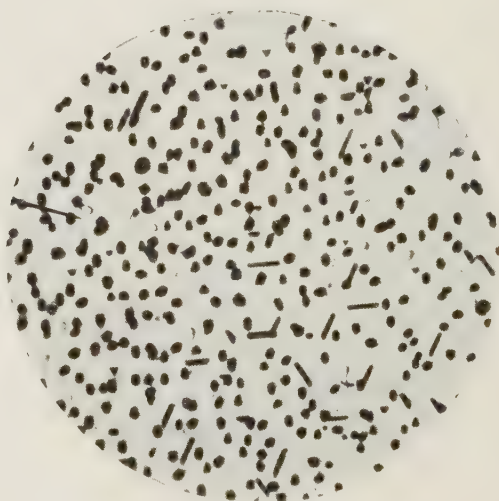


Fig. 19 a. — Aspect micrographique des germes sur un plan voisin de $(111)_{Fe}$ ($\times 1\,200$)

2. — Surface du métal voisine du plan octaédrique de fer α .

Nous noterons celui-ci (111).

La *figure 19 a* montre l'aspect des germes au grossissement 1 200 sur un plan très proche de (111), puisqu'il ne s'en écarte que de 5° . On observe ici plusieurs formes : des bâtonnets, des triangles équilatéraux, divers polyèdres.

Il existe trois directions de bâtonnets qui forment entre elles des angles de 60° et 120° et sont respectivement parallèles aux directions $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$ et $[0\bar{1}1]$ du cube de fer α comme l'indique le schéma de la *figure 19 b*. Il est à remarquer que les extrémités des bâtonnets sont généralement biseautées selon deux de ces directions, la longueur du bâtonnet correspondant à la troisième d'entre elles.

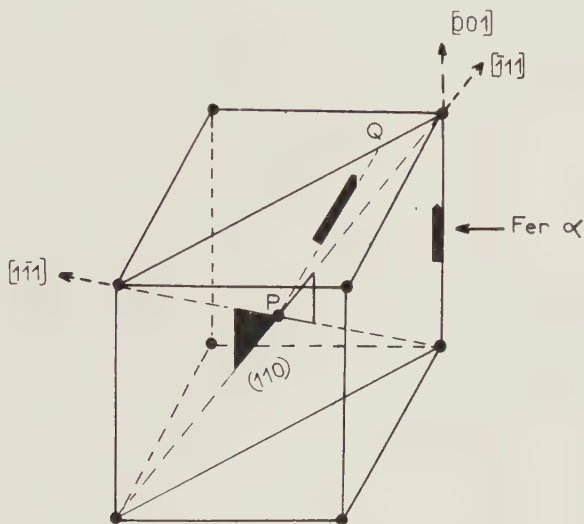


Fig. 20
Schéma montrant la disposition des germes sur le plan $(110)_{Fe}$
PQ représente la trace sur (110)
d'un plan très proche de ce dernier (voir *fig. 17 b*)

Les triangles équilatéraux ont leurs côtés parallèles aux trois directions précédentes $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$ et ils peuvent adopter de ce fait deux dispositions particulières, comme le montre le schéma de la *figure 19 b*. C'est ce que l'on observe en pratique.

3. — Surface du métal voisine du plan dodécaédrique.

Nous noterons celui-ci (110).

La *figure 17 b* que nous avons donnée précédemment est relative à l'aspect micrographique des germes sur un plan voisin de (110). En fait, la surface du métal est, ici, inclinée de 10° sur (110) et son intersection avec ce plan correspond à la direction PQ tracée sur le schéma de la *figure 20*.

On constate, ici, que les bâtonnets les plus longs sur la surface viennent se mettre très exactement le long de PQ, une de leurs extrémités est en général en biseau selon la direction $[001]$.

Les triangles (qui ne présentent aucun angle obtus) sont disposés de façon à avoir, à 2 à 3° près, deux de leurs côtés respectivement parallèles aux directions $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}1]$ indiquées sur le schéma. Le troisième côté est parallèle à la direction $[001]$.

On peut également noter des germes qui ressemblent aux bâtonnets mais sont moins allongés; leur direction est parallèle à $[001]$.

REMARQUES.

D'après ce qui précède, on voit que dans le cas d'une surface de fer monocristalline voisine de (110), les bâtonnets d'oxyde les plus allongés viennent se placer très exactement sur la ligne d'intersection de ce plan (110) avec la surface libre du métal.

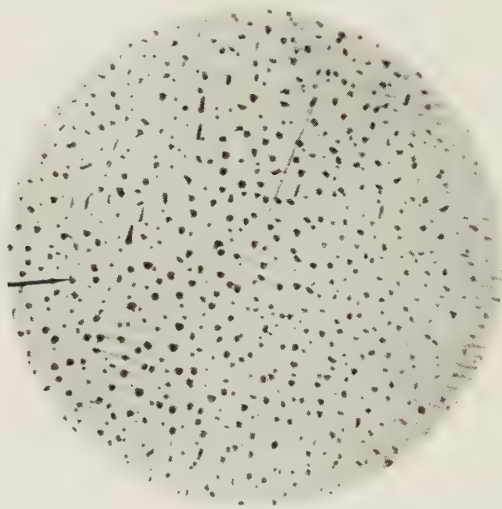


Fig. 21
Microphotographie montrant la disposition relative
des lignes d'attaque thermique et des germes
sur un plan proche de (112) ($\times 1200$)

Nous avons cherché à savoir si, dans tous les cas, la direction des bâtonnets pouvait être considérée comme la trace d'un plan diagonal de fer α voisin de la surface libre. Cette hypothèse se trouve vérifiée dans le cas du plan (111), puisque ces bâtonnets sont, comme nous l'avons vu, parallèles aux trois directions, $[0\bar{1}1]$, $[\bar{1}10]$ et $[10\bar{1}]$. Ces dernières représentent bien la trace sur la surface des trois plans diagonaux du cube (011), (110) et (101), les plus proches de celle-ci. Ils forment avec elle le même angle dièdre de 35° 16'.

Dans tous les cas étudiés, nous avons constaté que la direction des bâtonnets les plus longs sur la surface représente la trace du plan diagonal du fer α qui en est le plus proche. Cette direction peut être par conséquent une direction tout à fait quelconque du réseau de fer α , pourvu que la condition précédente soit réalisée.

Les écarts angulaires à cette relation sont au plus de l'ordre de 2 à 3° et voisins des erreurs expérimentales qu'il est possible de commettre dans le relevé des directions des bâtonnets, notamment lorsque leur longueur est faible.

De plus, les lignes d'attaque thermique, observées sur la surface du métal, peuvent s'interpréter en général comme la trace de plans de glissement du fer α sur la surface. La *figure 21* montre que les germes en forme de bâtonnets n'ont pas le plus souvent la même direction que les lignes d'attaque thermique.

Conclusions.

Nous avons montré dans ce chapitre que les germes formés sur le fer au cours de son oxydation ménagée sont généralement constitués par du protoxyde de fer.

Une carte donnant le nombre par unité de surface des germes en fonction de l'orientation de la face cristalline du métal soumise à l'oxydation a pu être également tracée. De plus, l'étude de la morphologie des germes sur des cristaux d'orientations diverses nous a permis de montrer en particulier, que les germes en forme de bâtonnets, les plus longs sur une surface d'orientation quelconque, sont la trace sur cette surface du plan dodécaédrique du fer qui en est le plus proche. Nous remarquerons que le plan dodécaédrique est également celui de densité maximum du fer α .

Une interprétation de ces résultats sera donnée au chapitre V lorsque nous aurons étudié avec précision dans le chapitre suivant les relations d'orientation cristallographique entre le fer et le protoxyde de fer.

Nous soulignerons pour terminer que le phénomène de germination que nous avons mis en évidence pour la première fois au cours de l'oxydation ménagée du fer est probablement un phénomène très général. Il a pu être également observé, comme nous l'avons déjà indiqué, par MOREAU et BÉNARD dans le cas des alliages nickel-chrome oxydés dans des mélanges H_2 - H_2O [29] et par GRONLUND et BÉNARD dans le cas de l'oxydation du cuivre sous pression réduite d'oxygène [16]. Il est à noter que nos observations initiales sur l'existence du processus de germination dans l'oxydation ménagée du fer se sont trouvées confirmées par les travaux récents à l'aide de la micrographie électronique de GULBRANSEN, Mc MILLAN et ANDREW [30].

RELATIONS D'ORIENTATION ENTRE LE FER ET LE PROTOXYDE DE FER

MEHL et Mc CANDLESS ont été les premiers à déterminer une relation d'orientation entre le fer et le protoxyde de fer formé à sa surface, à 750° C, dans des mélanges hydrogène-vapeur d'eau [10]. Ces auteurs ont ainsi constaté qu'une face du cube de FeO devient parallèle à la face du cube de fer α qui est la plus proche de la surface initiale. De plus, les directions diagonales de cette face du cube de fer deviennent parallèles à deux arêtes du cube de protoxyde. Cette relation peut être écrite de la façon suivante :

$$(001) \text{ FeO} // (001) \text{ Fe},$$

$$[010] \text{ FeO} // [110] \text{ Fe}.$$

Les auteurs admettent que cette relation est une relation permanente d'orientation, facilitée par une concordance paramétrique dans le plan (001) commun aux deux réseaux. Dans ce plan la distance des atomes de fer selon [110], qui est de 4,04 Å, est en effet très voisine de la distance de 4,29 Å entre les ions fer selon [010] du protoxyde.

Toutefois, MEHL et Mc CANDLESS notent que sur un seul cube de FeO, il peut se former suivant les trois paires de faces, trois orientations différentes de la maille de FeO, qui ne permettent pas l'édification d'un réseau unique et continu de protoxyde.

Les auteurs supposent alors que si l'on prenait un cristal unique taillé en forme de sphère, l'orientation choisie par l'oxyde changerait en un certain point situé à mi-chemin entre les faces du cube.

Plus récemment, GULBRANSEN et RUKA ont confirmé la relation de MEHL et Mc CANDLESS, qu'ils semblent considérer également comme une relation permanente d'orientation [31].

De notre côté, comme il a déjà été signalé, nous avons pu mettre au point la préparation de monocristaux d'oxyde d'une dizaine de μ d'épaisseur sur des monocristaux de fer d'orientation quelconque, par une oxydation sous basse pression d'oxygène à 750° C. Il nous a paru intéressant d'utiliser ce résultat pour étudier avec précision l'orientation du réseau de l'oxyde par rapport à celui du métal. La méthode de LAUE en retour utilisée dans ce but permet d'obtenir deux diagrammes superposés, dont il a été effectué dans chaque cas un report stéréographique. Les erreurs de report sont au plus de l'ordre de 1° d'arc. Il est ainsi possible de suivre la position de la maille du protoxyde pour différentes orientations initiales de la surface du métal.

I. — SURFACE INITIALE DU MÉTAL (001)_{Fe}

La *figure 22* correspond aux deux diagrammes de LAUE superposés obtenus dans le cas où la surface initiale du métal correspond à un plan (001).

L'étude de ces diagrammes montre que sur (001) du métal vient se placer très exactement (001) de l'oxyde, de telle sorte qu'il y ait rotation de 45° de la maille du protoxyde par rapport à celle du métal, autour de l'axe [001] commun aux deux réseaux. Cette relation d'orientation correspond de façon précise à celle observée par MEHL et Mc CANDLESS. Nous l'avons schématisée dans la *figure 23*. Dans celle-ci les atomes de fer ou les ions fer ont été représentés pour plus de simplicité par des cercles hachurés de mêmes dimensions.

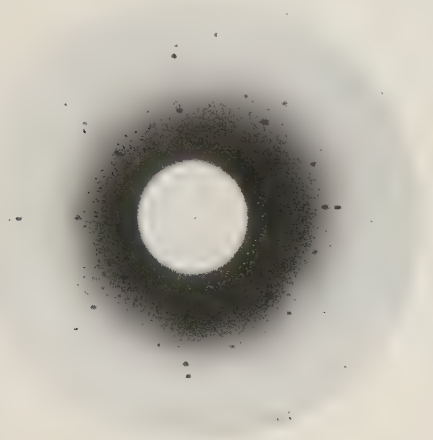


Fig. 22
Superposition de deux diagrammes de LAUE
Plan (001) de l'oxyde formé sur (001) du métal

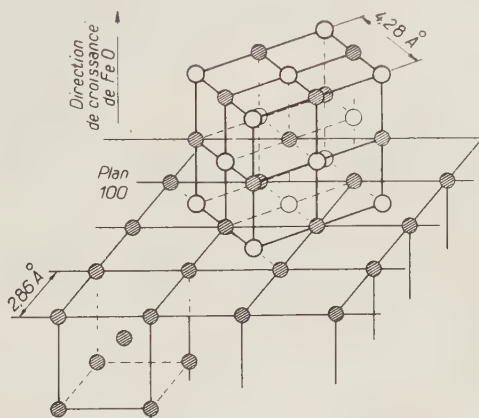


Fig. 23
Schéma de la relation d'orientation Fe α -FeO
lorsque la surface initiale du métal est un plan (001)

II. — SURFACE INITIALE DU MÉTAL DIFFÉRENTE DE (001)_{Fe}

A. — Observations générales.

On peut se demander ce que devient la relation d'orientation entre le réseau de l'oxyde et celui du métal, lorsque la surface de ce dernier s'éloigne de (001). Comme nous l'avons vu, MEHL et Mc CANDLESS admettent, avec les restrictions que nous avons rapportées, que la relation observée est une relation permanente d'orientation. En fait nous avons pu constater un écart progressif à cette relation à mesure que la surface du métal s'éloigne de (001).

Donnons, à titre d'exemple, les diagrammes de LAUE de l'oxyde et du métal pour une surface de fer d'orientation quelconque. La *figure 24 a*, donne l'aspect de ces diagrammes, tandis que la *figure 24 b*, correspond à leur interprétation. Les zones correspondant au métal sont en traits pleins, celles correspondant à l'oxyde, en traits pointillés. On voit immédiatement que (001) de l'oxyde n'est pas confondu avec (001) du métal.

Toutefois, il est possible de faire, ici, une remarque qui va nous guider pour la suite des raisonnements :

Considérons les quatre directions $\langle 111 \rangle$ du métal.

La maille cristalline du fer étant un cube centré, ces directions (diagonales du cube), sont celles de plus grande densité atomique. Nous observons qu'au voisinage de chaque direction $\langle 111 \rangle$ du métal, vient se placer une direction $\langle 110 \rangle$ de l'oxyde.

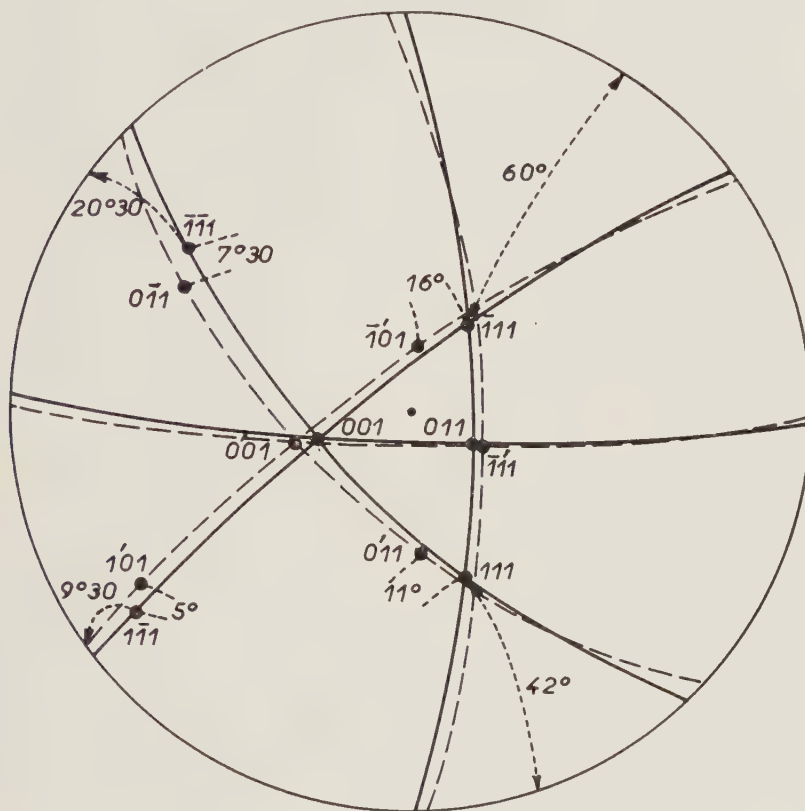


Fig. 25. — Projection stéréographique des diagrammes de la figure 24 a
 Les courbes en traits pleins correspondent au métal, celles en traits interrompus à l'oxyde
 Les angles des quatre directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la surface du métal sont indiqués
 de même l'angle de chaque direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ la plus proche

Or, les directions $\langle 110 \rangle$ de l'oxyde sont celles de plus grande densité ionique (en ions fer ou oxygène), de la maille cubique à faces centrées de l'oxyde.

Si l'on poursuit plus avant ces observations, on constate que plus une direction $\langle 111 \rangle$ du métal est inclinée sur la surface libre, plus la direction $\langle 110 \rangle$ voisine du protoxyde va en fait s'écarter de la direction $\langle 111 \rangle$ considérée. Par exemple, dans le cas que nous avons choisi, on peut noter les résultats ci-après (voir tableau page suivante).

Ce résultat est général et nous avons réuni dans le tableau II six exemples, dont celui que nous venons de citer. Dans chaque cas les angles des quatre direction $\langle 111 \rangle$

du métal avec la surface sont rangés par ordre croissant dans chaque colonne horizontale α . Dans la colonne horizontale β , immédiatement au-dessous, les angles de chaque direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ la plus voisine se trouvent automatiquement rangés, eux aussi, par ordre croissant comme il est facile de le constater. La troisième colonne γ donne les angles avec la surface des directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ voisines des quatre directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$. Encore une fois ces angles se trouvent rangés par ordre croissant.

La figure 26 montre comment il est possible d'envisager une véritable réfraction de la direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ à la traversée de la surface du métal, réfraction qui la

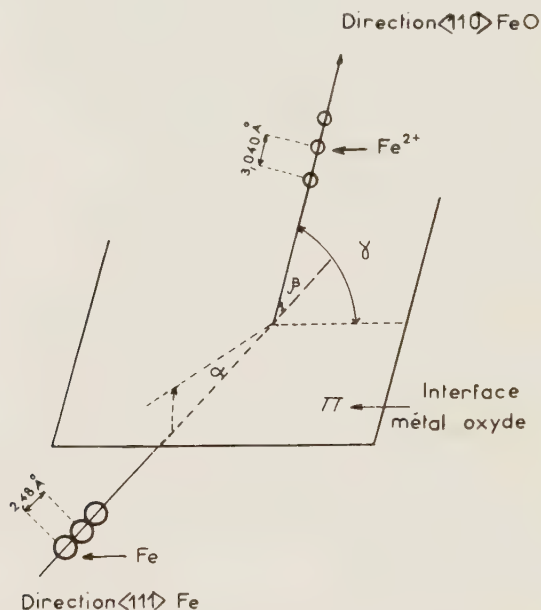


Fig. 26. — Transformation d'une direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ en une direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$

α est l'angle de la direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la surface initiale du métal π , β l'angle de la direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$, γ l'angle de $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ avec le plan π

transforme en une direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$. Nous avons représenté les angles α , β et γ . Pour une surface de métal d'orientation donnée, lorsque l'on compare les quatre directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$, plus α est grand, plus β et γ sont grands.

	1	2	3	4
Angle de la direction $\langle 111 \rangle$ du métal avec la surface	9° 30'	20° 30'	42°	60°
Angle de la direction $\langle 111 \rangle$ du métal avec la direction $\langle 110 \rangle$ du protoxyde la plus voisine	5°	7° 30'	11°	16°

TABEAU II

- Dans chaque colonne horizontale α , les angles des quatre directions $< 111 >$ du fer α avec la surface libre sont rangés par ordre croissant.
- Dans chaque colonne horizontale β , nous avons indiqué les angles de chaque direction $< 111 >$ du métal avec la direction $< 110 >$ du protoxyde la plus voisine.
- Dans chaque colonne horizontale γ , les angles de ces quatre directions $< 110 >$ du protoxyde, avec la surface libre, ont été indiqués (cf. schéma de la fig. 26).
- Les chiffres romains I à VI correspondent à six cristaux différents du métal. Les angles sont donnés avec une précision de l'ordre de 1° .

I	$< 111 >_{Fe}$	1	2	3	4
	α	9° 30'	20° 30'	42°	60°
	β	5°	7° 30'	11°	16°
	γ	12° 30'	24°	50°	73°

II	$< 111 >_{Fe}$	1	2	3	4
	α	15°	17°	49°	52°
	β	8°	8°	12°	12°
	γ	22° 30'	24°	57°	60°

III	$< 111 >_{Fe}$	1	2	3	4
	α	6°	11°	39°	70°
	β	2° 30'	6°	14°	17°
	γ	5°	12°	32°	72°

IV	$< 111 >_{Fe}$	1	2	3	4
	α	16°	19° 30'	24°	86°
	β	2°	8°	14°	19°
	γ	15°	19°	22°	36°

V	$< 111 >_{Fe}$	1	2	3	4
	α	11°	29°	34°	60°
	β	4° 30'	12°	12° 30'	16°
	γ	15°	35°	40°	75°

VI	$< 111 >_{Fe}$	1	2	3	4
	α	1° 30'	18°	36°	70°
	β	3° 30'	8°	13°	16°
	γ	1°	20°	40°	77°

Il est à noter que ces observations se vérifient parfaitement dans le cas de l'oxydation du plan (001) du fer. Dans ce cas chaque direction $\langle 111 \rangle$ du métal est inclinée de $35^\circ 16'$ sur la surface libre, et il lui correspond une direction voisine $\langle 110 \rangle$ de l'oxyde. Chacune de ces directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ fait avec la direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ correspondante le même angle de $45^\circ - 35^\circ 16' = 9^\circ 44'$.

Ces observations permettent d'énoncer la règle suivante.

Règle des directions de grande densité atomique.

Dans l'oxydation ménagée du fer à haute température, le protoxyde de fer FeO tend à se former à sa surface, de telle sorte qu'à chaque direction de grande densité atomique du métal correspond, dans l'oxyde, une direction voisine de grande densité en ions fer.

Les quatre directions de grande densité atomique d'un cristal de fer donné ne sont pas équivalentes, si les angles qu'elles forment avec la surface libre ne sont pas les mêmes. Chacune d'elles s'écarte d'autant plus de la direction de grande densité ionique qui lui est associée dans l'oxyde que l'angle qu'elle forme initialement avec la surface libre du métal est plus grand.

REMARQUES.

1° Cette règle nous amène à mettre en évidence le rôle joué par les directions de grande densité atomique au cours de la réaction chimique.

2° La position relative des deux réseaux cristallins, celui de l'oxyde et celui du métal, doit être, d'après la règle précédente, nécessairement fonction de l'orientation de la surface libre du métal.

3° L'écart angulaire observé entre une direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la direction $\langle 110 \rangle_{\text{Fe}}$ correspondante n'est pas seulement fonction de la position de cette seule direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la surface libre du métal, mais également des positions des autres directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ par rapport à la surface.

Ceci peut se comprendre à l'aide du tableau II donné plus haut. Comparons, par exemple, les cristaux II et IV; on voit que pour le cristal II, la première direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ fait un angle α de 15° avec la surface et l'angle β correspondant avec $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ est de 8° . Par contre pour le cristal IV, bien que la première direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ fasse un angle de 16° avec la surface, l'angle β correspondant n'est plus que de 2° .

Afin de pénétrer plus avant le sens de la règle qui vient d'être indiquée, il est utile de suivre méthodiquement le changement de la relation d'orientation des réseaux cristallins de l'oxyde et du métal, lorsque l'orientation de la surface initiale du métal varie selon un processus simple.

B. — Plans en zone avec $[\bar{1}10]$.

Faisons basculer le plan de la surface autour de la direction $[\bar{1}10]$. Nous obtenons ainsi des plans en zone avec cette direction. Ceci est schématisé *figure 27*. Ces plans peuvent être définis par le segment AB et un point S qui décrit le segment OC, en allant de O vers C. On trouve successivement les plans (001), (113), (112), (111). Nous suivons ainsi la zone $[\bar{1}10]$ en projection stéréographique (cf. *fig. 28*).

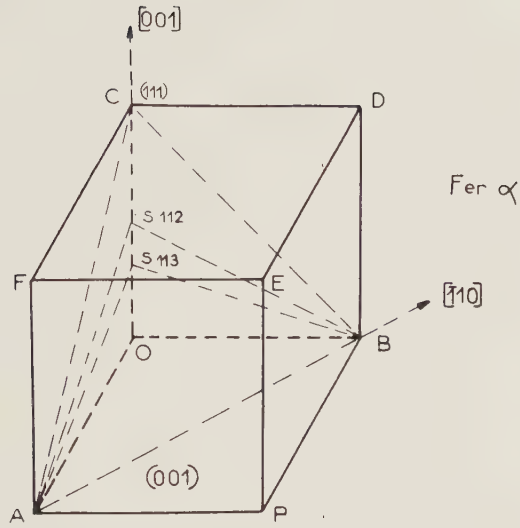


Fig. 27. — Plans en zone avec $[110]$

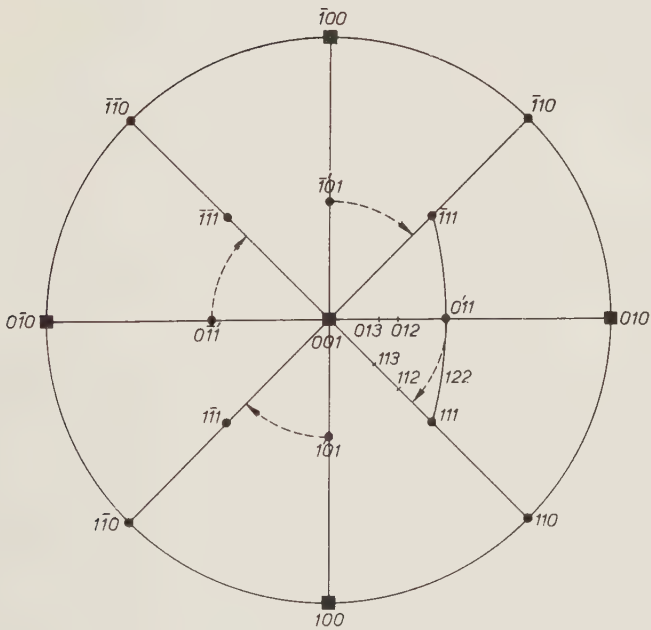


Fig. 28

Projection stéréographique d'un réseau cubique sur le plan (001)

Les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ ont été indiquées. Il est facile de constater qu'une rotation de 45° autour de l'axe $[001]$ amène au voisinage de la position précédemment occupée par chaque direction $\langle 111 \rangle$ une direction $\langle 110 \rangle$.

On peut faire dans ces conditions les constatations suivantes :

a) l'angle dièdre entre le plan $(001)_{\text{Fe}}$ le plus proche de la surface et $(001)_{\text{FeO}}$ augmente depuis 0° , lorsque la surface du métal est précisément $(001)_{\text{Fe}}$, jusqu'à une valeur voisine de 10° lorsque la surface du métal est devenue $(111)_{\text{Fe}}$;

b) le plan $(\bar{1}10)_{\text{Fe}}$ reste perpendiculaire à la surface au cours du déplacement que nous imposons à celle-ci. Il donne toujours très exactement le plan $(100)_{\text{FeO}}$.

Ceci est schématisé dans la *figure 29*, dans laquelle est représentée la maille du fer α , surmontée d'une maille de protoxyde dont seul le plan (100) a été dessiné en entier, et dans ce plan seuls les ions fer ont été indiqués. Les atomes de fer ont été symbolisés

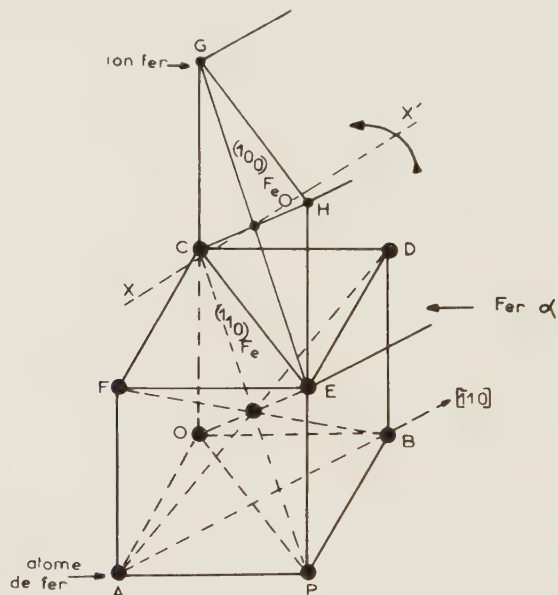


Fig. 29. — Maille de fer α surmontée d'une maille de protoxyde. Seuls les ions de fer du plan $(100)_{\text{FeO}}$ ont été indiqués. Lorsque la surface du métal pivote autour de $[110]_{\text{Fe}}$ (conf. fig. 27), la maille de FeO tourne autour de XX' dans le sens de la flèche

par des cercles plus gros dans le métal et la couche de passage entre les deux réseaux. La position de la maille de protoxyde ainsi esquissée est celle qui correspond à une surface initiale du métal $(001)_{\text{Fe}}$.

A mesure que la surface initiale du métal se rapproche de (111) l'étude des diagrammes montre que la maille du protoxyde tourne autour de l'axe XX' perpendiculaire au plan qui reste commun aux deux réseaux, par rapport à la maille du fer supposée fixe. Ceci entraîne l'apparition d'un angle dièdre voisin de 10° entre les plans $(001)_{\text{Fe}}$ (CDEF) et $(001)_{\text{FeO}}$, lorsque la surface du métal est devenue (111) .

Il est utile de donner, ici, la courbe de variation de l'angle dièdre $(001)_{\text{Fe}}$ avec $(001)_{\text{FeO}}$, en fonction de l'angle formé par la surface du métal avec le plan $(001)_{\text{Fe}}$. Cette courbe est représentée *figure 30*. Les échelles des ordonnées et des abscisses ont été choisies différentes pour la commodité du tracé.

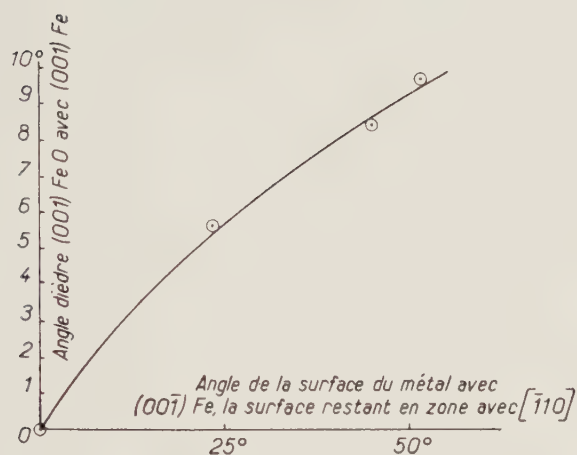


Fig. 30. — Courbe donnant l'angle de rotation de la maille de FeO autour de l'axe XX' , en fonction de l'angle de la surface du métal avec $(001)_{Fe}$, celle-ci restant en zone avec $[\bar{1}10]_{Fe}$ (voir fig. 27).

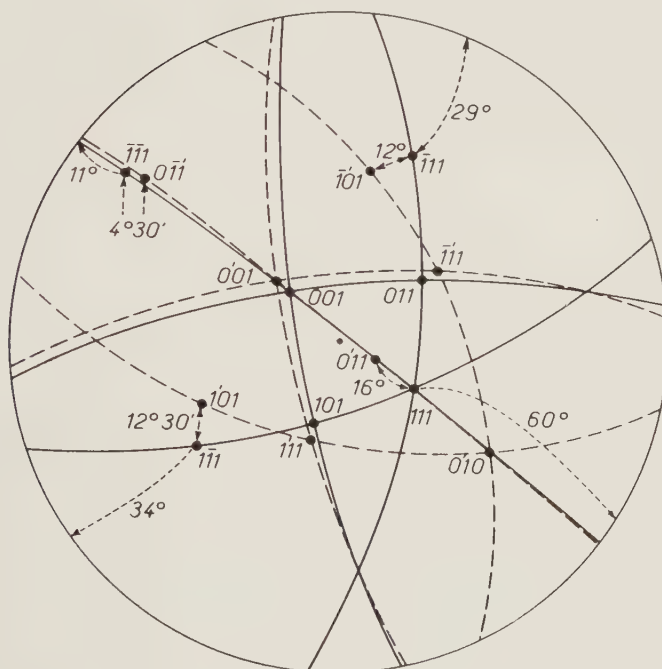


Fig. 30 bis. — Projection stéréographique des réseaux de l'oxyde (en traits interrompus) et du métal (en traits pleins) sur un plan parallèle à la surface du métal. Celle-ci est pratiquement en zone avec $[\bar{1}10]$ et voisine de (113)

On remarque que la direction $[0\bar{1}1]_{FeO}$ est proche de la direction $[\bar{1}11]_{Fe}$, tandis que la direction $[011]_{FeO}$ est éloignée de $[111]_{Fe}$

Il est utile de se référer à nouveau à la projection stéréographique P_{Fe} du métal sur (001) (fig. 28). D'après la règle qui a été énoncée page 38, il faut amener au voisinage de quatre directions $\langle 111 \rangle$ du métal, quatre directions $\langle 110 \rangle$ de l'oxyde.

a) Lorsque la surface initiale du métal est (001), une façon simple de réaliser cette opération est de faire tourner la projection stéréographique P_{Fe} de 45° autour de l'axe (001), par exemple dans le sens des aiguilles d'une montre. Les quatre directions $[\bar{1}01]$, $[011]$, $[101]$, $[0\bar{1}1]$ d'un réseau cubique se rapprochent respectivement des positions initialement occupées par les quatre directions $[111]$, $[111]$, $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ toutes également inclinées sur la surface libre.

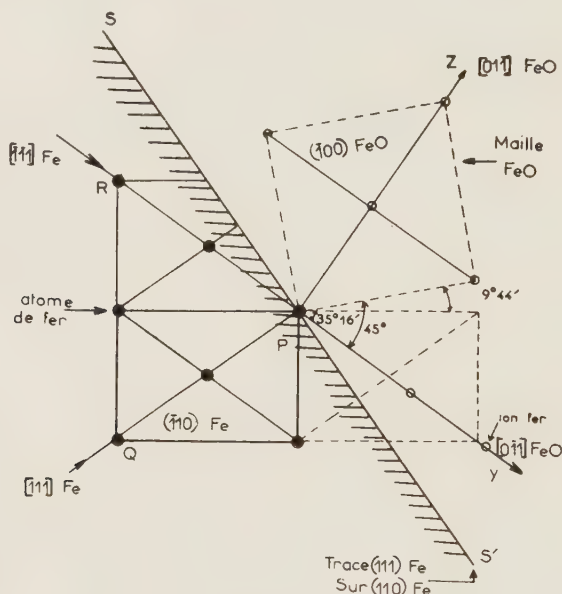


Fig. 31. — Position de la maille de FeO lorsque la surface du métal est le plan $(111)_{Fe}$.
Le plan de la figure correspond à $(110)_{FeO}$, ou encore à $(100)_{FeO}$. SS' est la trace de la surface $(111)_{Fe}$ sur ce plan.
Le basculement de la maille du protoxyde amène $[011]_{FeO}$, soit PY , à coïncider avec $[\bar{1}\bar{1}1]_{Fe}$, soit RP .

b) Lorsque la surface du métal tourne autour de l'axe $[110]$, en projection stéréographique, la normale à la surface, qui est d'abord représentée par le point $[001]$, se déplace progressivement vers $[111]$. D'une part, les directions $[\bar{1}\bar{1}1]_{Fe}$ et $[\bar{1}\bar{1}1]_{Fe}$ sont toujours dans ce cas également inclinées sur la surface, puisque la normale à celle-ci reste dans leur plan de symétrie. D'autre part, $[111]_{Fe}$ devient de plus en plus inclinée sur la surface, tandis que $[\bar{1}\bar{1}1]_{Fe}$ lui devient d'abord parallèle [cas du plan $(112)_{Fe}$], puis s'en écarte à nouveau à mesure que la surface se rapproche de $(111)_{Fe}$.

Faisons encore une fois tourner de 45° la projection stéréographique P_{Fe} autour de l'axe $[001]_{Fe}$. Il est maintenant nécessaire, pour obtenir la projection stéréographique de l'oxyde P_{FeO} , de faire subir une rotation au plan $(001)_{FeO}$ par rapport au plan $(001)_{Fe}$ autour de l'axe $[110]_{Fe}$. Ceci est, par exemple, vérifié par les résultats expérimentaux de la figure 30 bis.

Lorsque la surface du métal est confondue avec le plan $(111)_{\text{Fe}}$ le plan $(001)_{\text{FeO}}$ a basculé d'un angle voisin de 10° par rapport au plan $(001)_{\text{Fe}}$, mais ceci a eu pour effet d'amener la direction $[0\bar{1}1]_{\text{FeO}}$ à la position qu'occupait précédemment la direction $[\bar{1}\bar{1}1]_{\text{Fe}}$ du métal. Par contre la direction $[011]_{\text{FeO}}$ s'est éloignée au maximum de la position occupée par $[111]_{\text{Fe}}$.

Nous voyons qu'au cours de ces opérations le plan $(\bar{1}10)_{\text{Fe}}$ devient toujours très exactement le plan $(100)_{\text{FeO}}$. Nous avons interprété par le schéma de la *figure 31* les relations de positions observées entre les deux réseaux cristallins dans ce plan qui leur est commun lorsque la surface initiale du métal est $(111)_{\text{Fe}}$. La trace de $(111)_{\text{Fe}}$ sur $(\bar{1}10)_{\text{Fe}}$ est représentée par SS' sur le schéma. A gauche de SS' se trouve le métal, à droite l'oxyde. La direction de grande densité atomique $[111]_{\text{Fe}}$, soit QP , est perpendiculaire à la surface. La direction de grande densité ionique $[011]_{\text{FeO}}$, soit PZ , s'éloigne au maximum de $[111]_{\text{Fe}}$. Par contre $[\bar{1}\bar{1}1]_{\text{Fe}}$, soit RP , est recouverte par $[0\bar{1}1]_{\text{FeO}}$ soit PY . Le recouvrement de $[\bar{1}\bar{1}1]_{\text{Fe}}$ par $[0\bar{1}1]_{\text{FeO}}$, entraîne automatiquement un basculement de $9^\circ 44'$ de la maille du protoxyde FeO par rapport à celle du fer.

C. — Plans en zone avec $[100]$.

Il est facile de prévoir ce qui se produit si la surface du métal bascule autour de l'axe $[100]$, d'après les considérations qui viennent d'être faites.

Reprenons la projection stéréographique (*fig. 28*). La normale à la surface est représentée successivement par les points $[001]$, $[012]$, $[011]$. Elle se déplace dans le plan (001) qui est un plan de symétrie pour les quatre directions $\langle 111 \rangle$ du métal. Celles-ci sont réparties en deux paires de directions également inclinées sur la surface : d'une part $[\bar{1}11]$ et $[111]$, d'autre part $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[1\bar{1}1]$.

Tandis que les deux directions $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[111]$ se rapprochent progressivement de la surface, les deux directions $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}1]$ s'en éloignent.

On peut, une fois de plus, pour trouver la projection stéréographique de l'oxyde, faire d'abord tourner celle du métal de 45° autour de l'axe $[001]$ dans le sens des aiguilles d'une montre. Étant donné que les directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ sont également inclinées deux à deux sur la surface du métal, nous devons obtenir quatre directions $\langle 110 \rangle$ de l'oxyde également inclinées deux à deux sur cette même surface. Le plan de symétrie $(100)_{\text{Fe}}$ pour les quatre directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ doit, en conséquence devenir, toujours dans ces conditions, le plan de symétrie $(110)_{\text{FeO}}$, pour les quatre directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ qui correspondent aux quatre directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$.

L'expérience vérifie exactement ces conclusions, comme le montre la *figure 32* qui représente la projection stéréographique des deux réseaux métal et oxyde sur un plan parallèle à la surface libre. Le cristal étudié ici, correspond au cristal II du tableau II, précédemment donné page 37. La surface du cristal II est voisine de (012) .

A mesure que la surface initiale du métal se rapproche de $(011)_{\text{Fe}}$, le plan $(\bar{1}11)_{\text{FeO}}$ devient de plus en plus voisin de $(011)_{\text{Fe}}$. Les deux plans paraissent coïncider lorsque la surface initiale du métal est confondue avec $(011)_{\text{Fe}}$. Ce résultat est schématisé dans la

figure 33. Celle-ci représente une maille cubique centrée de fer α ABCD, EFGH. Le plan DBFH correspond à la surface initiale $(011)_{\text{Fe}}$. DF et HB sont deux directions de grande densité atomique et les directions $I\omega$ et $J\omega$ sont deux directions de grande densité ionique qui leur correspondent dans l'oxyde. On voit que l'angle formé par DF et HB est de $70^\circ 32'$ alors que l'angle formé par $I\omega$ et $J\omega$ est de 60° . Le plan $I\omega J$ est le plan $(\bar{1}11)_{\text{FeO}}$ et IJ est de ce fait une direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$.

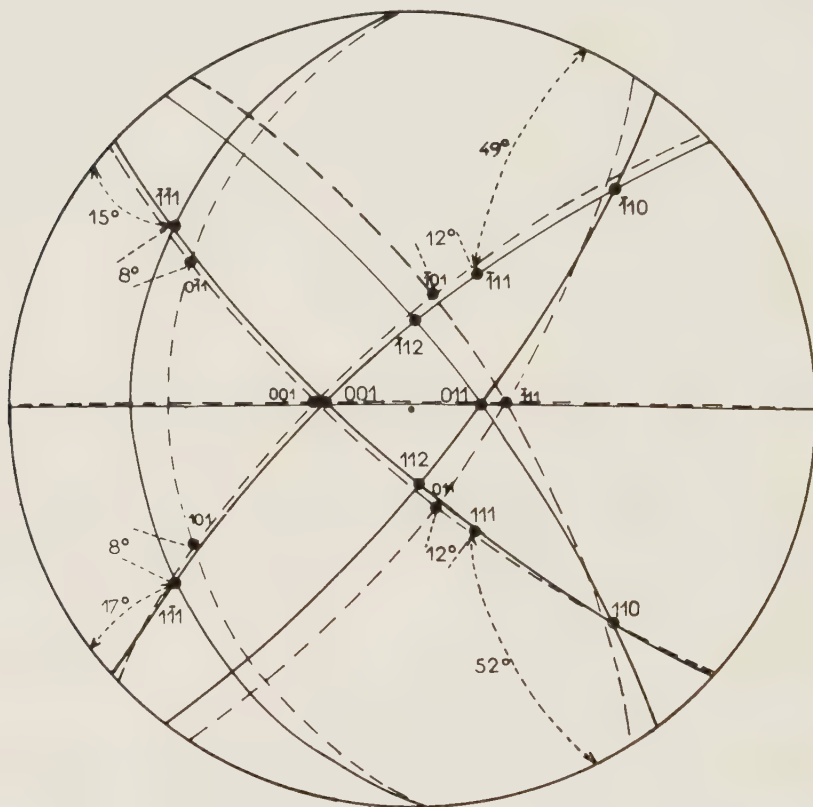


Fig. 32. — Projection stéréographique des réseaux du métal et de l'oxyde, lorsque la surface initiale du métal est voisine de (012) . Les courbes en traits pleins correspondent au métal, celles en traits interrompus à l'oxyde

Les angles des quatre directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la surface du métal sont indiqués, de même l'angle de chaque direction $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ avec la direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ la plus proche

REMARQUE.

Il est intéressant de considérer ici d'une façon un peu différente la maille du fer α cubique centré. Les atomes de fer peuvent en effet être considérés comme répartis aux nœuds d'un réseau quadratique à faces centrées dont la maille KLBD, NMFH est représentée également figure 33. Le rapport des axes est ici égal à $\sqrt{2}$.

Cette représentation du réseau cristallin du fer, met clairement en évidence un fait nouveau : la direction IJ, qui est une direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$, recouvre la trace sur la surface du plan qui contient les deux directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$, KH et ND, inclinées l'une et l'autre de $54^\circ 44'$ sur la surface.

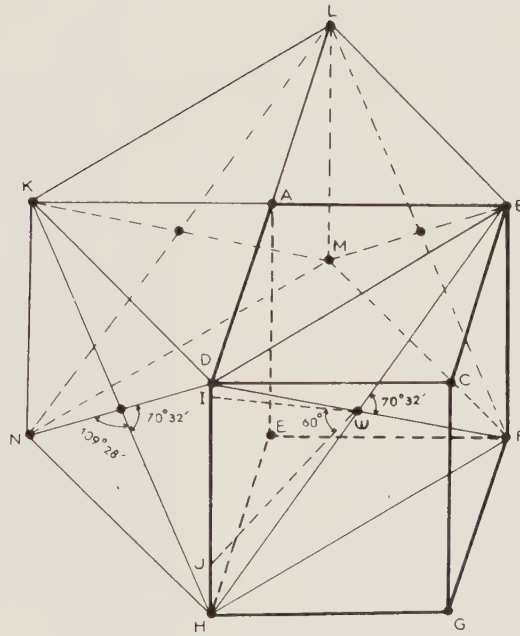


Fig. 33. — Orientation du réseau de l'oxyde lorsque la surface initiale du métal est un plan $(110)_{\text{Fe}}$. ABCDEFGH est la maille cubique centrée du fer α ; DBFHI est un plan $(110)_{\text{Fe}}$. Sur ce dernier se forme un plan $(111)_{\text{FeO}}$ de telle sorte que les deux directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$, I ω et J ω se rapprochent au maximum des deux directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$, DF et HB. LJ est également une direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$

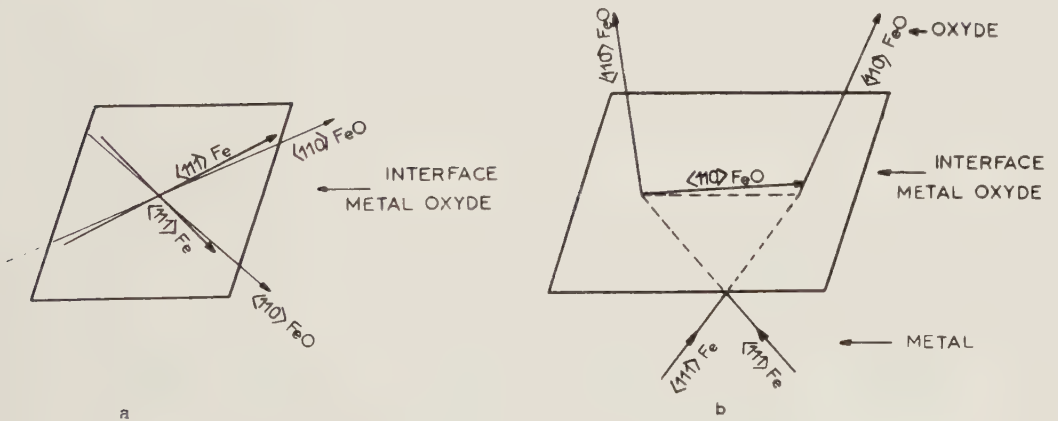


Fig. 34. — Schémas de transformation des directions de grande densité atomique $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ en directions de grande densité en ions fer $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$

- a : cas de deux directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ proches de la surface ;
b : cas de deux directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ fortement inclinées sur la surface

III. RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DES RELATIONS D'ORIENTATION ENTRE LE FER ET LE PROTOXYDE DE FER

A. — Résumé des observations.

Pour s'en tenir d'abord aux seules observations on constate qu'au voisinage des directions de grande densité atomique du métal s'établissent des directions de grande densité en ions de fer de l'oxyde.

Si une direction de grande densité atomique du métal est proche de la surface, il existe une direction de grande densité en ions fer qui tend à lui être exactement parallèle. Ceci entraîne des modifications d'orientation respective des deux réseaux en fonction de la position de la surface libre initiale du métal.

B. — Interprétation.

Nous avons interprété ces observations en admettant qu'il existe non seulement une tendance en parallélisme des directions de grande densité atomiques ou ioniques, mais à une véritable continuité entre elles. La diffusion paraît ainsi s'exercer au voisinage de la surface du métal suivant les directions de grande densité atomique et être d'autant plus facile que celles-ci sont plus proches de la surface.

Nous préciserons cette interprétation à l'aide des schémas des *figures 34 a* et *b*. Dans la *figure 34 a* deux directions de grande densité atomique $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ voisines de la surface libre donnent avec un très faible écart angulaire deux directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ de grande densité en ions fer. Dans la *figure 34 b*, deux directions $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$ très inclinées sur la surface libre, donnent naissance simultanément à deux directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ qui s'écartent de façon notable de celles-ci, et en même temps à une troisième direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ très proche de la surface. Cette troisième direction $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ est voisine de la trace du plan des deux directions de grande densité atomique du métal.

Ces deux types principaux de mécanisme que nous envisageons sont sans doute favorisés par des équidistances voisines entre les atomes et ions correspondants dans les deux réseaux au voisinage de la surface du métal. C'est ainsi que, comme il a déjà été indiqué plus haut, lorsque la surface est un plan $(001)_{\text{Fe}}$, la distance entre les atomes de fer le long de la diagonale d'une face est 4,04 Å et la distance entre les ions fer le long d'une arête du cube de FeO est 4,29 Å. La variation d'équidistance est d'environ 6 %.

L'interprétation que nous donnons pour expliquer les orientations respectives des deux réseaux et la progression de la réaction, est à rapprocher de deux autres hypothèses, l'une concernant les orientations induites au cours d'une réaction chimique, l'autre les épitaxies par dépôt.

La première explique les orientations observées par la tendance au recouvrement des plans de grande densité atomique des réseaux cristallins du corps initial et du corps final. Au cours de la formation du protoxyde de fer on observe bien une coïncidence entre $(111)_{\text{FeO}}$ et $(011)_{\text{Fe}}$, plans de grande densité atomique des deux réseaux, mais ceci n'a lieu que lorsque la surface du métal est $(011)_{\text{Fe}}$. De plus, dans ce plan, les directions de grande densité ionique du protoxyde ne s'orientent pas au hasard, mais tendent à

recouvrir celles de grande densité atomique du métal (cf. *fig. 33*). Le recouvrement des plans de grande densité nous apparaît donc comme la conséquence du recouvrement des directions de grande densité.

La seconde hypothèse concerne les épitaxies par dépôt et a été émise par MONIER et HOCART [32]. Ces auteurs interprètent de façon simple l'ensemble de leurs résultats, à l'aide du recouvrement des liaisons du support voisines de la surface par des liaisons du dépôt. Une telle interprétation dans le cas de la formation du protoxyde de fer à la surface du métal, c'est-à-dire d'une réaction chimique, rend compte de l'orientation de l'oxyde sur le plan $(001)_{\text{Fe}}$; par contre, il serait difficile d'expliquer uniquement par ce mécanisme le basculement de la maille du protoxyde lorsque la surface du métal se rapproche de $(111)_{\text{Fe}}$.

C. Multiplications des possibilités d'orientation fer-protoxyde de fer sur certaines faces cristallines.

Les relations d'orientation observées pour les plans $(001)_{\text{Fe}}$, $(011)_{\text{Fe}}$ et $(111)_{\text{Fe}}$ appellent quelques remarques. En effet, nous avons observé au voisinage de chacun de ces plans une seule relation d'orientation, à 750°C , en réalisant une oxydation très progressive. Il est nécessaire de considérer plus attentivement cette question, au voisinage de ces trois plans, qui possèdent chacun un axe de symétrie perpendiculaire à leur surface.

$$a) (001)_{\text{Fe}} \rightarrow (001)_{\text{FeO}}.$$

Les axes quaternaires des deux réseaux coïncident. Il n'existe ici qu'une seule possibilité d'orientation du protoxyde.

$$b) (011)_{\text{Fe}} \rightarrow (111)_{\text{FeO}}.$$

$(011)_{\text{Fe}}$ étant normal à un axe binaire il existera ici deux possibilités d'orientation du protoxyde, non confondues, qui amèneront en coïncidence avec $(011)_{\text{Fe}}$, soit le plan $(\bar{1}11)_{\text{FeO}}$, soit le plan $(1\bar{1}1)_{\text{FeO}}$.

Toutefois, si l'on se reporte à la *figure 33*, un fait est à noter : les deux directions ωI et ωJ restent communes aux deux réseaux de protoxyde qui peuvent se former sur le plan $(011)_{\text{Fe}}$. De plus l'expérience nous montre qu'au voisinage de (011) c'est l'orientation la plus probable, compatible avec la position des directions de grande densité atomique par rapport à la surface, qui l'emporte, lorsque l'oxydation s'effectue très lentement.

$$c) (111)_{\text{Fe}} \rightarrow (021)_{\text{FeO}} \text{ à } 1^{\circ} \text{ près.}$$

La surface du métal est ici normale à un axe ternaire et il existe trois possibilités d'orientation de la maille du protoxyde, non confondues. Avec $(111)_{\text{Fe}}$ peuvent venir coïncider soit $(021)_{\text{FeO}}$, soit $(210)_{\text{FeO}}$ soit $(102)_{\text{FeO}}$. L'expérience nous a montré qu'il suffit de s'écarter de 2 à 3° de (111) , pour que la relation d'orientation qui satisfait le mieux aux conditions d'inclinaison sur la surface des directions de grande densité atomique se réalise, si l'oxydation s'opère très lentement dans les conditions qui ont été indiquées.

Nous verrons au chapitre suivant comment la multiplication des possibilités d'orientation influence la vitesse d'oxydation d'une face cristalline.

D. — Application — Détermination graphique de la position de la maille du protoxyde par rapport à celle du métal.

Nous avons observé que la position de la maille cristalline du protoxyde est fonction de l'orientation de la surface libre initiale du métal. Nous fournirons ici une méthode pratique qui permet d'obtenir avec une bonne précision (écarts inférieurs au

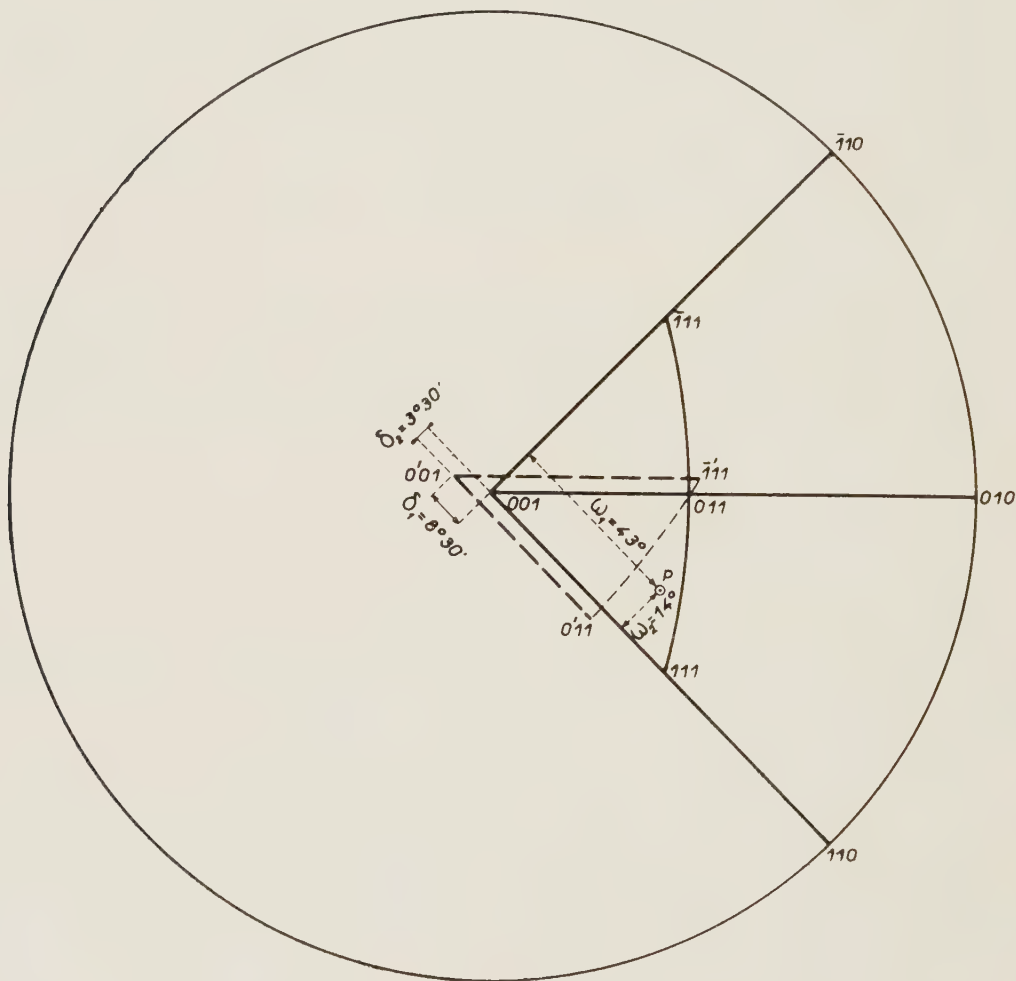


Fig. 35. — Construction de la projection stéréographique du réseau du protoxyde de fer (traits pointillés longs) connaissant la position initiale de la surface du métal
Celle-ci est représentée par la projection stéréographique de sa normale P

degré) la position du réseau du protoxyde, lorsque l'on connaît l'orientation initiale de la surface du métal. On peut utiliser pour cela la courbe de la *figure 30*. Rappelons que celle-ci donne la variation de l'angle dièdre $(001)_{\text{FeO}}$ avec $(001)_{\text{Fe}}$ lorsque la surface initiale du métal tourne autour de $[\bar{1}10]_{\text{Fe}}$.

Nous opérons de la façon suivante : nous partons d'une projection stéréographique standard du métal sur le plan $(001)_{\text{Fe}}$ (*fig. 35*). Soit P la projection de la normale

à la surface du métal. Nous pourrions dans tous les cas considérer la position de la surface du métal, comme résultant de deux rotations effectuées autour de deux axes $\langle 110 \rangle_{\text{Fe}}$ perpendiculaires entre eux, par exemple : $[110]_{\text{Fe}}$ et $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Fe}}$. Soit ω_1 , l'angle de rotation autour de $[110]_{\text{Fe}}$, et ω_2 l'angle de rotation autour de $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Fe}}$. Nous admettrons que la courbe expérimentale de la *figure 30* s'applique à chacune de ces rotations; à ω_1 correspondra un angle dièdre δ_1 entre $(001)_{\text{FeO}}$ et $(001)_{\text{Fe}}$. A ω_2 correspondra un nouvel angle dièdre δ_2 entre $(001)_{\text{FeO}}$ et $(001)_{\text{Fe}}$. La composition de ces deux rotations δ_1 puis δ_2 autour des axes $[110]_{\text{Fe}}$ et $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Fe}}$ donne à la maille du protoxyde sa position finale.

En projection stéréographique on effectuera les opérations suivantes :

- a) rotation du réseau du métal de 45° autour de $[001]_{\text{Fe}}$, par exemple, dans le sens des aiguilles d'une montre;
- b) rotation ultérieure de δ_1 autour de l'axe $[110]_{\text{Fe}}$;
- c) rotation finale de δ_2 autour de l'axe $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Fe}}$.

La *figure 35* montre comment s'effectuent les opérations. (Les erreurs commises en appliquant cette méthode ne dépassent pas 1° .)

INTERPRÉTATIONS GÉNÉRALES

Au chapitre précédent, en majeure partie consacré à l'étude des relations d'orientation entre le fer et le protoxyde de fer, nous avons été amené à émettre une première interprétation des mécanismes conditionnant l'orientation du réseau cristallin du protoxyde de fer par rapport à celui du métal. Il nous a toutefois semblé préférable de réserver pour un dernier chapitre la majeure partie des interprétations concernant les observations expérimentales, ceci afin de bien séparer les faits eux-mêmes des explications à caractère plus spéculatif qui peuvent leur être données.

I. PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES DE LA RÉACTION D'OXYDATION

Nous utilisons le terme de processus élémentaires pour désigner les processus qui font intervenir des mécanismes à l'échelle des atomes ou des molécules.

Supposons tout d'abord une molécule isolée d'oxygène arrivant à la surface du fer à haute température. Cette molécule pourra se scinder en deux atomes et chacun de ceux-ci viendra occuper une place déterminée à la surface en passant à l'état d'ion O^{2-} . Il est probable que l'adsorption à la surface précédera la scission de la molécule. Si l'orientation de la surface correspond à un plan $(001)_{Fe}$ la relation de position observée entre le réseau de l'oxyde et celui du métal, indique que l'ion O^{2-} doit finalement occuper le centre d'une face du cube de fer α .

La *figure 36 a* représente une face du cube de fer α et, dans ce plan, les atomes de fer ont été représentés par des cercles de rayon r . La distance d laissée libre au centre de la face du cube d'arête a , est égale à :

$$a\sqrt{2} - 2r; \quad r = 1,26 \text{ \AA}, \quad a_{Fe} = 2,86 \text{ \AA},$$

et l'on obtient $d = 1,52 \text{ \AA}$. Cette distance est bien supérieure au diamètre de l'atome d'oxygène $1,20 \text{ \AA}$ et celui-ci trouve ainsi facilement sa place au centre des faces du cube (*fig. 36 b*). Le résultat final après l'échange électronique, c'est-à-dire après le passage des atomes de fer à l'état d'ions fer et de l'atome d'oxygène à l'état d'ion oxygène, est schématisé dans la *figure 36 c*. Remarquons que l'oxygène occupe ainsi un site octaédrique, qui est sa position normale dans le réseau cristallin du protoxyde de fer.

Ces considérations suggèrent une nouvelle hypothèse pour interpréter les variations de position de la maille du protoxyde de fer en fonction de l'orientation initiale de la surface du métal.

Au chapitre IV, afin de justifier nos résultats, nous avons émis l'hypothèse d'une diffusion préférentielle au voisinage immédiat de la surface, selon les directions de grande densité atomique les plus proches de cette surface. Une autre façon d'interpréter

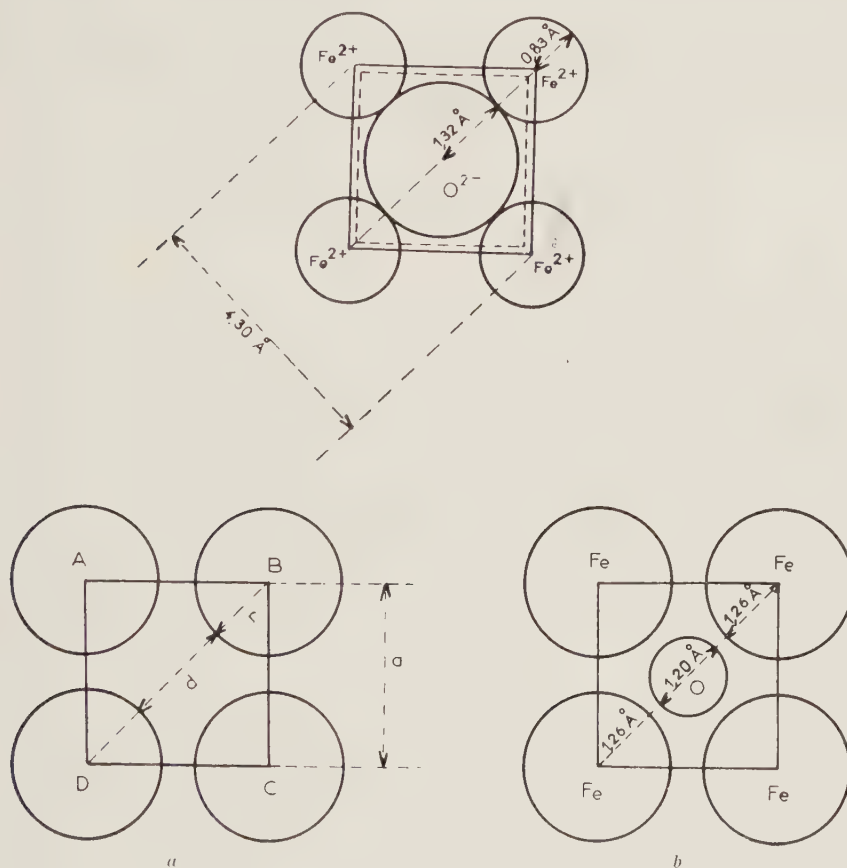


Fig. 36. — Schémas montrant comment s'effectue la réaction d'oxydation sur une face du cube de fer α

a : plan $(001)_{\text{Fe}}$ avant toute oxydation. A, B, C, D sont des atomes de fer
 $a = 2,86 \text{ \AA}$, $r = 1,26 \text{ \AA}$, $d = 1,52 \text{ \AA}$;

b : adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface;

c : dimensions respectives des ions fer et oxygène après l'échange électronique.

nos observations, lorsque la surface du métal n'est plus un plan $(001)_{\text{Fe}}$, est de supposer un léger déplacement de l'atome d'oxygène par rapport à la position que nous lui avons attribuée (fig. 36 *b* et 36 *c*). L'atome d'oxygène pourra, par exemple, se rapprocher davantage des atomes de fer les plus superficiels, c'est-à-dire de ceux qui comportent le nombre minimum de voisins immédiats. Il ne nous est pas possible actuellement de trancher de façon définitive entre ces deux hypothèses, conservation préférentielle au voisinage immédiat de la surface des directions de diffusion les plus proches de celle-ci,

ou simplement variation de la position de l'atome d'oxygène sur la surface libre initiale du métal en fonction de l'orientation de cette dernière. Ces deux processus pourraient d'ailleurs se succéder en imprimant à la maille cristalline du protoxyde des déplacements dans le même sens.

La position qu'occupe l'atome d'oxygène sur une face $(001)_{\text{Fe}}$, n'est pas particulière à l'oxydation de ce métal. Il semble qu'on la retrouve pour les différents métaux cubiques centrés. C'est ainsi que BURGERS et VAN AMSTEL l'ont observée dans le cas de l'oxydation du baryum [33] et plus récemment TUCKER, SEYBOLT et SUMSION l'ont également retrouvée à l'aide de la diffraction des neutrons dans les solutions solides vanadium-oxygène [34]. Dans ce dernier cas, la maille cubique centrée du vanadium se transforme en une maille quadratique centrée.

II. — LE PHÉNOMÈNE DE GERMINATION

A. — Causes de la germination.

Une première explication de la formation des germes peut être recherchée dans la présence de défauts préexistants à la surface du métal, le nombre de germes révélant ainsi le nombre de ces défauts par unité de surface. Il est certain que les défauts superficiels jouent un rôle dans la formation des germes, car nous avons pu remarquer, par exemple, que le joint de grain ou toute autre hétérogénéité physique ou chimique de la surface tendent à servir de centre de formation de germes. Toutefois, l'hypothèse des défauts préexistants explique difficilement à première vue que le nombre des germes varie beaucoup en fonction de la pression d'oxygène à une température donnée; il faudrait, en effet, admettre que différents types de défauts entrent en jeu successivement en fonction de la pression.

Il nous paraît possible d'envisager une autre explication suggérée par l'analogie qui existe entre le phénomène de germination et les aspects bien connus de la précipitation d'une phase nouvelle au sein d'une solution solide qui est devenue sursaturée. On peut admettre qu'à haute température le premier stade de la réaction est une dissolution superficielle de l'oxygène, en très faibles quantités il est vrai. Lorsque la quantité maximum admissible a été adsorbée ou dissoute dans les couches proches de la surface, on arrive à la saturation, et on peut assister à la précipitation superficielle de la phase FeO . La saturation est atteinte d'autant plus rapidement que la pression est elle-même plus élevée. L'augmentation de pression à température fixe a pour effet d'accroître le nombre des particules précipitées par unité de surface. Une diminution de la température à pression donnée agit de la même façon dans le sens d'une augmentation du nombre des particules.

De plus, la coalescence à température élevée sous très bon vide des couches minces formées à plus basse température prouve l'influence de la tension superficielle de la phase solide protoxyde de fer sur sa morphologie. Cette influence ne peut se manifester que si la vitesse de migration des atomes à la surface est suffisamment élevée et notablement plus grande que la vitesse d'apport d'atomes nouveaux d'oxygène.

Quelle que soit la cause exacte de l'apparition d'un germe, une fois formé, celui-ci se développe et sert de centre de capture pour une fixation ultérieure de l'oxygène.

B. — Morphologie des germes.

Le fait que les germes en bâtonnets représentent la trace du plan diagonal du fer le plus voisin de la surface libre peut s'interpréter d'une façon simple.

Considérons pour cela la *figure 37*. Celle-ci représente un germe d'oxyde en bâtonnet qui s'est formé selon ZZ' trace du plan de plus grande densité atomique $(110)_{Fe}$ le plus proche de la surface libre. Les directions $X'X$ et $Y'Y$ représentent les deux directions $\langle 111 \rangle_{Fe}$ de grande densité atomique contenues dans le plan $(110)_{Fe}$. Les résultats concernant la position de la maille du protoxyde de fer, nous ont conduit à

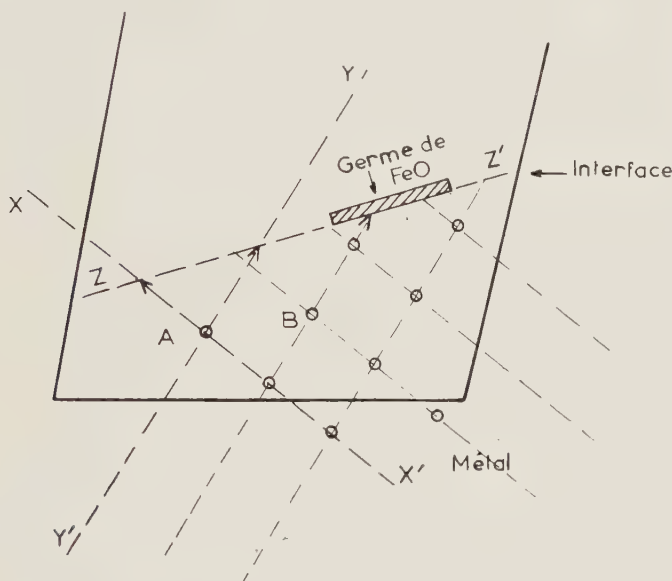


Fig. 37. — Schéma interprétant l'édification d'un germe de protoxyde en forme de bâtonnet

XX' et YY' sont les deux directions de grande densité atomique $\langle 111 \rangle_{Fe}$, les plus proches de la surface du métal. ZZ' est la trace de leur plan sur la surface libre

émettre l'hypothèse que la diffusion doit être plus facile au voisinage de la surface selon les deux directions $X'X$ et $Y'Y$ les plus proches de celle-ci. L'atome A, par exemple, serait ainsi sollicité à se déplacer préférentiellement selon AX ou AY , de même son voisin l'atome B. On peut ainsi supposer qu'un germe d'oxyde s'édifiera plus rapidement le long de la ligne ZZ' que suivant toute autre direction. Ceci conduit à la formation des germes en bâtonnets.

Les *figures 18 a*, *19 a*, *20* concernant la forme des germes au voisinage des faces $(001)_{Fe}$, $(111)_{Fe}$ ou $(011)_{Fe}$, peuvent s'interpréter de façon tout à fait analogue. Par exemple sur $(001)_{Fe}$, la diffusion aura lieu de façon identique selon les quatre directions $\langle 111 \rangle_{Fe}$. Les germes auront la forme de carrés dont les côtés seront la trace des quatre plans $(110)_{Fe}$ tous également inclinés sur la surface libre. Étant donné que la maille du protoxyde de fer a subi une rotation de 45° par rapport à la maille du métal, il

est facile de voir que les côtés de ces carrés sont des directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ dans le réseau du protoxyde de fer. Quatre faces des cristaux qui sont en voie d'édification ne sont donc pas des faces naturelles de clivage du protoxyde. De même, au voisinage d'un plan $(111)_{\text{Fe}}$ on observera trois directions de bâtonnets correspondants aux traces des trois plans $(110)_{\text{Fe}}$, tous trois également inclinés sur la surface libre; on peut noter toutefois qu'il se forme plus souvent des triangles équilatéraux.

Nous énoncerons la règle suivante :

— la morphologie des germes est déterminée par la symétrie du métal sous-jacent. Ce sont principalement les plans de plus grande densité atomique les plus voisins de la surface qui paraissent déterminer la forme adoptée.

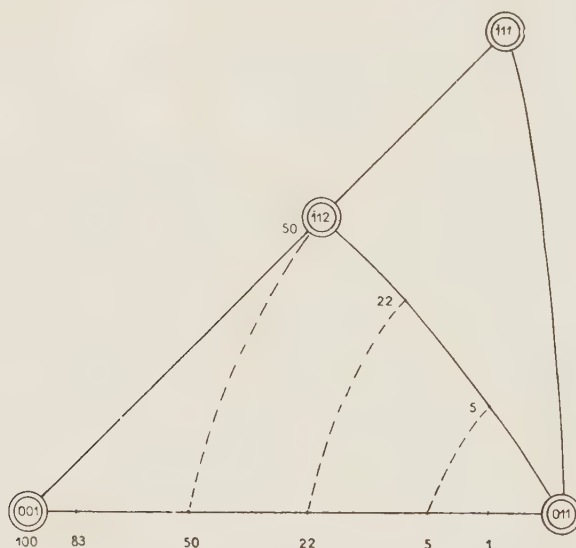


Fig. 38 a. — Variation du nombre de germes par 10^{-4} mm^2 en fonction de l'orientation cristalline de la surface du métal. Les nombres indiqués sont calculés en prenant $n = 100$ germes par 10^{-4} mm^2 sur le plan $(001)_{\text{Fe}}$.

C. - Variation du nombre de germes en fonction de l'orientation de la surface initiale.

Nous avons indiqué au chapitre III que le nombre de germes est minimum sur un plan dodécaédrique $(110)_{\text{Fe}}$. Les germes sont alors bien développés. De plus, quelle que soit l'orientation du métal sous-jacent, les bâtonnets d'oxyde les plus longs sur la surface libre représentent la trace du plan $(110)_{\text{Fe}}$ le plus proche de cette surface. Aussi, quelles que soient les causes du phénomène de germination : existence de défauts dans le métal avant l'oxydation, précipitation d'une phase nouvelle ou réorganisation de l'oxyde sous l'influence de sa tension superficielle, nous interpréterons ces résultats en considérant la variation du nombre d'intersections avec la surface d'une famille de plans parallèle au plan diagonal le plus proche de la surface libre. Nous supposerons les plans de cette famille distants de d , équidistance très supérieure à celle des plans cristallins eux-mêmes et de l'ordre de grandeur de la distance entre les germes. Cette série de plans viendra couper la surface qui fait un angle α avec eux, selon une série de droites parallèles régulièrement espacées, d'équidistance e .

Le calcul de e en fonction de α , effectué dans deux cas très simples, rotation autour d'une arête $\langle 100 \rangle_{\text{Fe}}$ ou autour d'une diagonale du cube $\langle 111 \rangle_{\text{Fe}}$, donne :

$$e = \frac{d}{\sin \alpha}$$

Nous supposons en première approximation que le nombre de germes n est égal à $\frac{1}{e^2}$, c'est-à-dire qu'il se forme en moyenne des germes sur chacune des traces distantes de e , et que deux germes voisins sur une même trace sont également séparés par une distance e .

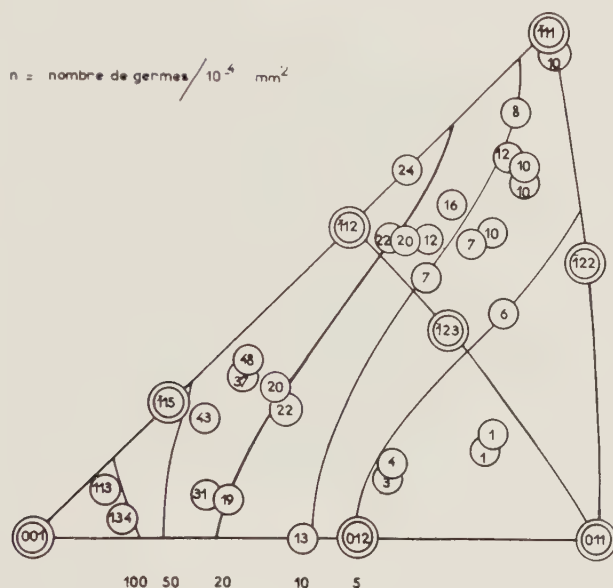


Fig. 38 b. — Nombre de germes par 10^{-4} mm^2 observés expérimentalement (voir fig. 16)

Ceci donne :

$$n = \frac{1}{e^2} = \frac{\sin^2 \alpha}{d^2}$$

Il est possible de calculer la valeur de d^2 en prenant $n' = 100$ germes par 10^{-4} mm^2 pour un plan $(001)_{\text{Fe}}$. Comme $\alpha = 45^\circ$, on obtient :

$$d^2 = \frac{(0,707)^2 \cdot 10^{-4}}{100} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2,$$

d'où :

$$d = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}.$$

Les résultats du calcul concernant des plans en zone avec une direction $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ sont résumés dans la figure 38 a. Les chiffres indiqués représentent le nombre de germes calculé *a priori* en fonction de l'orientation de la surface du métal. La figure 38 b reproduit de son côté les résultats expérimentaux obtenus à 850° C ,

sous une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg (cf. également *fig. 16*). On peut observer que la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est assez bonne.

REMARQUES.

Le long de la ligne (001)-(011), c'est-à-dire dans le cas de la zone [100], lorsque l'on passe de (001) à (011), on observe expérimentalement une variation d'abord plus rapide, puis plus lente que dans le cas des valeurs calculées. Ceci peut s'interpréter assez facilement. En effet, nous avons supposé que sur chaque trace les germes sont équidistants de e : ceci doit être exactement vérifié sur (001) pour des raisons de symétrie, mais peu à peu lorsque l'on s'éloigne de (001) les formes en bâtonnets se développent et les centres des germes sont séparés le long d'une trace par une distance $> e$, ce qui tend à diminuer n . Lorsque e devient grand, c'est le contraire qui se produit et les germes sont plus rapprochés sur une même trace que ne le prévoit la valeur de e .

Le calcul est plus délicat dans le cas d'un plan (111) et d'une rotation autour de l'axe [011]. Nous n'en donnerons pas d'interprétation.

Conclusion.

Il semble possible de relier, dans le cas particulier d'une très faible pression d'oxygène à 850° C, la variation du nombre de germes en fonction de l'orientation cristalline, à l'existence d'une période de l'ordre du micron dans la famille de plans (110)_{Fe}, du même ordre de grandeur que celle observée dans le cas des lignes de glissement. Mais on ne peut décider si cette périodicité résulte de défauts préexistants dans le métal ou à sa surface ou correspond simplement à un phénomène de précipitation superficielle de la nouvelle phase, sous la dépendance de la diffusion.

III. — MORPHOLOGIE DES COUCHES CONTINUES

DE PROTOXYDE DE FER FORMÉES A 850° C

SOUS BASSE PRESSION D'OXYGÈNE ET ANISOTROPIE RÉACTIONNELLE

Il a été indiqué au chapitre II, qu'à 850° C, sous une pression d'oxygène de 1 à 10^{-1} mm de mercure, il est possible d'observer une croissance orientée de l'oxyde sur chaque cristal de métal. Dans ces conditions une anisotropie réactionnelle marquée se manifeste également qui se traduit par des différences d'aspect ou d'épaisseur de l'oxyde, suivant l'orientation de la surface de fer soumise à l'oxydation.

A. — Morphologie du protoxyde en fonction de l'orientation cristalline de la surface du métal.

a) SURFACE INITIALE (001)_{Fe}.

La microphotographie de la *figure 39* représente l'aspect de l'oxyde sur trois cristaux de fer A, B, C.

A est très voisin de (001)_{Fe} : il fait un angle de 2° avec (001)_{Fe}.

B est très voisin de (117)_{Fe} : il fait un angle de 8° avec (001)_{Fe}.

C est très voisin de (221)_{Fe}.

L'oxyde formé sur le cristal A a l'aspect de plaquettes qui viennent se recouvrir un peu à la façon des tuiles d'un toit. On peut apercevoir deux de leurs bords à angle droit. Ces bords sont voisins des directions $[100]_{\text{Fe}}$ et $[010]_{\text{Fe}}$ comme dans le cas des germes (cf. *fig. 18 a* et *18 b*).

Les plaquettes d'oxyde formées sur A et B paraissent avoir des inclinaisons sur la surface très différentes. Afin de préciser ce point, nous avons été amené à utiliser la méthode interférentielle de FRANÇON. Cette dernière permet d'apprécier des variations de pente en les transformant en variations de teinte, à l'aide d'un système biréfringent tel qu'un polariscope de SAVART. Pour le détail de la théorie de l'oculaire interférentiel nous renvoyons à un ouvrage de FRANÇON [35]. Grâce à cette méthode, il a été

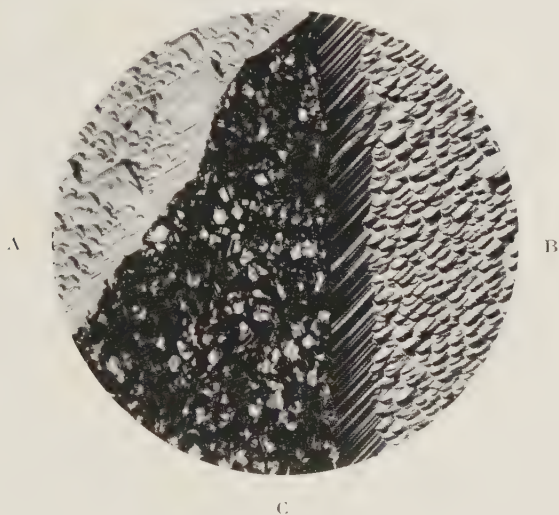


Fig. 39. — Couches continues de protoxyde de fer formées à 850°C sous une pression d'oxygène de $1 \text{ à } 10^{-1} \text{ mm}^2 \text{ de Hg}$. L'épaisseur de l'oxyde sur le cristal C est inférieure à celle observée sur les cristaux A et B. Les plaquettes d'oxyde sur les cristaux A et B sont parallèles au plan $(001)_{\text{FeO}}$ le plus proche de la surface libre, et les bords de ces plaquettes sont des directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$.

possible de montrer que les plaquettes d'oxyde dans le cas des cristaux A et B correspondent aux plans $(001)_{\text{FeO}}$ les plus voisins de la surface libre initiale. Ceci indique que lorsque les germes sont venus au contact la réaction tend à se poursuivre en développant des lamelles $(001)_{\text{FeO}}$ qui viennent se recouvrir les unes les autres. Les bords de ces lamelles sont alors des directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ de grande densité en ions fer.

b) SURFACE VOISINE DE $(011)_{\text{Fe}}$.

Lorsque la surface s'éloigne de $(001)_{\text{Fe}}$, pour se rapprocher de $(011)_{\text{Fe}}$ en restant en zone avec la direction $[001]_{\text{Fe}}$, on assiste à une modification progressive de la forme des plaquettes d'oxyde; celles-ci adoptent d'abord la forme de rectangles puis, au voisinage de $(011)_{\text{Fe}}$, celle de triangles dont la disposition correspond à celle déjà observée dans le cas des germes (cf. *fig. 20*). La surface de l'oxyde correspond alors à un plan $(111)_{\text{FeO}}$.

c) SURFACE VOISINE DE $(111)_{\text{Fe}}$.

Si la surface du métal s'éloigne de $(011)_{\text{Fe}}$ et se rapproche de $(111)_{\text{Fe}}$ en restant en zone avec $[0\bar{1}1]_{\text{Fe}}$, la cristallisation devient de plus en plus confuse, c'est le cas du cristal C qui correspond à un plan voisin de $(221)_{\text{Fe}}$. On peut cependant observer, à fort grossissement, la formation de pyramides triangulaires.

B. — L'anisotropie réactionnelle.

Les quelques observations qui viennent d'être décrites n'autorisent pas à tirer de conclusions définitives en ce qui concerne l'anisotropie réactionnelle observée à haute température et sous basse pression d'oxygène. Nous nous bornerons donc à donner ici un certain nombre de remarques.

Il a été indiqué précédemment que la position du réseau de l'oxyde est fixée par l'orientation initiale de la surface du métal; la morphologie des germes en dépend également. Lorsque l'oxyde a recouvert toute la surface du métal à 850°C sous basse pression d'oxygène, il est vraisemblable que le réseau cristallin de l'oxyde continue à s'édifier à l'interface oxyde-oxygène. Ceci résulte du fait que, comme on peut le constater à l'aide de la méthode DEBYE-SCHERRER, l'oxyde qui se forme dans ces conditions est exclusivement constitué par du protoxyde de fer. Si l'on suppose alors qu'il existe au voisinage de l'interface oxyde-oxygène une diffusion préférentielle selon les directions de grande densité en ions fer du protoxyde voisines de cet interface, on peut expliquer facilement que sur une face $(001)_{\text{Fe}}$ l'oxyde se développe latéralement en donnant des plaquettes dont les côtés représentent des directions $\langle 110 \rangle_{\text{FeO}}$ de grande densité en ions fer, proches de l'interface. L'épaisseur de l'oxyde formé dépendrait directement des directions de croissance préférentielle de l'oxyde.

Il semble, de plus, que la multiplication des possibilités d'épitaxie sur une face cristalline donnée doit tendre à diminuer la vitesse d'oxydation à haute température et sous basse pression d'oxygène, en empêchant l'édification d'un réseau unique et continu d'oxyde.

A haute température et à la pression ordinaire, l'adhérence de l'oxyde diminuera également avec la multiplication des possibilités d'épitaxie. Nous avons pu constater à ce sujet, au cours de l'oxydation de monocristaux à la thermobalance CHÉVENARD, que l'adhérence et la vitesse d'oxydation décroissent rapidement lorsque la surface du métal passe d'un plan diagonal $(011)_{\text{Fe}}$ à un plan octaédrique $(111)_{\text{Fe}}$.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nos résultats peuvent se résumer comme suit :

1° à haute température et sous très basse pression d'oxygène (850° C, 10^{-3} mm de Hg), nous avons pu mettre en évidence un phénomène nouveau : la réaction chimique n'intéresse, dans ses premiers instants, que certains points de la surface du métal. Nous avons appelé germes les petits cristaux d'oxyde formés dans ces conditions.

Ces germes sont constitués par du protoxyde de fer. A température donnée leur nombre par unité de surface augmente si la pression croît.

A pression donnée, ce nombre augmente si la température décroît.

Le nombre de germes varie considérablement en fonction de l'orientation cristalline de la surface du métal. Il décroît dans l'ordre de succession des plans suivants : faces du cube, plans octaédriques, plans diagonaux (de densité maximum du fer α). Une carte détaillée de ces variations a été tracée expérimentalement en fonction de l'orientation de la surface du métal, et une interprétation théorique a pu en être donnée.

La morphologie de ces germes a également été étudiée en détail, en fonction de l'orientation de la surface du métal;

2° toujours à 850° C, mais à pression plus élevée, de l'ordre de 1 à 10^{-1} mm de Hg, on observe la formation de couches épitaxiales bien cristallisées de protoxyde de fer, dont l'épaisseur et l'aspect varient en fonction du cristal métallique étudié;

3° à des températures un peu plus basses, vers 750° C, toujours sous basse pression d'oxygène, il est possible d'obtenir sur chaque cristal unique de métal un cristal unique d'oxyde dont la surface possède le poli du métal sous-jacent.

L'étude détaillée des relations de position entre le réseau de l'oxyde et celui du métal, pour différentes orientations initiales de la surface métallique, montre qu'il y a tendance à la conservation des directions de grande densité en atomes de fer du métal par des directions de grande densité en ions fer de l'oxyde.

Les inclinaisons respectives sur la surface des quatre directions de grande densité atomique du métal conditionnent l'orientation exacte de la maille cristalline de l'oxyde.

La confrontation des relations de position des deux réseaux avec la morphologie des oxydes formés fournit une interprétation des mécanismes élémentaires de la réaction et suggère certaines causes possibles de l'anisotropie réactionnelle.

Les recherches précédentes montrent l'influence des facteurs pression et température sur la morphologie des produits d'une réaction chimique à la surface d'un solide. Elles apportent, en même temps, une contribution à l'influence de facteurs d'ordre géométrique sur la cinétique de telles réactions.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BERNAL. — *Trans. Farad. Soc.*, **34** (1938), 834.
 BÉNARD J. :
 Bull. Soc. Chim. Fr., **13** (1946), 511.
 Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., **77** (1954), 1061-76.
 MEHL. — Cf. [10].
- [1'] TALBOT J., ALBERT Ph., CARON M. et CHAUDRON G. — *Rev. Metall.*, **50** (1953), 817.
- [2] TAMMAN G. — *J. Inst. Metals*, **44** (1930), 29-73.
- [3] PILLING et BEDWORTH. — *J. Inst. Metals*, **29** (1923), 529.
- [4] PFEIL L. B. — *J. Iron Steel Inst.*, **119** (1929), 501. **131** (1931), 237.
- [5] PORTEVIN A., PRETET E., JOLIVET E. — *Rev. Metall.*, **31** (1934), 101, 186 et 219.
- [6] BÉNARD J. et COQUELLE O. :
 Rev. Metall., **43** (1946), 113.
 Rev. Metall., **44** (1947), 82.
 CHOLET-COQUELLE O. — *Thèse*, Paris (1947).
 BÉNARD J. et TALBOT J. — *Rev. Metall.*, **45** (1948), 83.
- [7] HIMMEL L., MEHL R. F. et BIRCHENALL C. E. :
 J. Metals, N. Y., **4** (1952), 147.
 J. Metals, N. Y., **5** (1953), 827.
 Cf. également DAVIES, SIMNAD et BIRCHENALL. — *J. Metals*, N. Y., **3** (1951), 889.
- [8] PAÏDASSI J. — *Thèse*, Paris (1954).
- [9] CHAUDRON G. et COLLONGUES R. — *Rev. Metall.*, **48** (1951), 917.
 COLLONGUES R. et CHAUDRON G. — *Rev. Metall.*, **49** (1952), 699.
 COLLONGUES R. — *Thèse*, Paris (1954).
- [10] MEHL R. F. et Mc CANDLESS E. L. — *Trans. A.I.M.E.*, Iron and Steel division, **125** (1937), 531.
 MEHL R. F., Mc CANDLESS et RHINES F. N. — *Nature*, **134** (1934), 1009.
- [11] BÉNARD J., LACOMBE P. et CHAUDRON G. — *Journées des États de Surface*, Paris (1945), 73-81.
- [12] JACQUET P. A. — *Rev. Metall.*, **46** (1949), 214.
- [13] CAULE E. J. et COHEN M. — *Canad. J. Chem.*, **31** (1953), 237-41.
- [14] OSMOND et CARTAUD. — *J. Iron Steel Inst.* (1906), 481.
- [15] CARPENTER H. C. H. et ELAM C. F. — *J. Iron Steel Inst.* (1922), 83.
- [16] GRÖNLUND F. et BÉNARD J. — **240** (1955), 624-626.
- [17] BARRETT Ch. S. — *Structure of Metals*, Mc Graw-Hill, Londres (1943), 167.
- [18] MOREAU J. et BARDOLLE J. — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **240** (1955), 524.
- [19] EVANS U. R. — *Metallic Corrosion Passivity and Protection*, Arnold, Londres (1948), 58-99.
 DAVIES D. E., EVANS U. R. et AGAR J. N. — *Proc. Roy. Soc.*, **225** (1954), 443-462.

- [20] TRONSTAD L. — *Trans. Farad. Soc.*, **29** (1933), 502.
 - [21] WINTERBOTTOM A. B. — *Trans. Farad. Soc.*, **42** (1946), 487.
 - [22] BARDOLLE J. — *C. R. Acad. Sci.*, **234** (1952), 2200-2202.
 - [23] BARDOLLE J. et BÉNARD J. — *C. R. Acad. Sci.*, **232** (1951), 231.
 - [24] BARDOLLE J. et BÉNARD J. :
 Rev. Metall., **49** (1952), 613-622.
 C. R. Acad. Sci., **239** (1954), 706-709.
 - [25] BÉNARD J. et BARDOLLE J. — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **232** (1951), 2317.
 - [26] ELAM C. F. — *Trans. Farad. Soc.*, **32** (1936), 1604.
 - [27] JACQUET P. A. — *La Recherche Aéronautique* (1951), 35-39.
 - [28] SHUTTLEWORTH R., KING R. et CHALMERS B. — *Nature*, **158** (1946), 482.
 - [29] CHALMERS B., KING R. et SHUTTLEWORTH. — *Proc. Roy. Soc. A* **193** (1948), 465.
 MOREAU J. et BÉNARD J. — *J. Inst. Metals*, **83** (1954-55), 87-93.
 - [30] GULBRANSEN Earl A., Mc MILLAN William R. C. et ANDREW KENNETH F. :
 Trans. A.I.M.E. (1954), 1027-1035.
 Rev. Metall. **52** (1955), 509-517.
 - [31] GULBRANSEN E. A. et RUKA R. — *Role of Crystal Orientation in the Oxidation of Iron* (Westinghouse research laboratories), publication scientifique, n° 1590 (1951).
 - [32] MONIER J. C. — *Thèse*, Paris (1954).
 - [33] BURGERS W. G. et PLOOS VAN AMSTEL J. J. A. — *Physica*, **3** (1936), 1056-1063.
 - [34] TUCKER C. W., SEYBOLT A. U. et SUMSION H. T. — *Acta. Metall.* (1953), 390-393.
 - [35] FRANÇON M. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*. Publication du C.N.R.S., Paris (1954)
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ANISOTROPIE D'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE
DES CRISTAUX MÉTALLIQUES

Vu et approuvé :

Paris, le 30 juin 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.



IMPRIMERIE



IMPRIMERIE